



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 63 960 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:
A 01 N 37/24

⑲ Aktenzeichen: 100 63 960.7
⑳ Anmeldetag: 20. 12. 2000
㉑ Offenlegungstag: 27. 6. 2002

DE 100 63 960 A 1

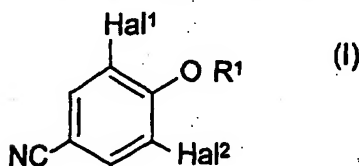
⑦① Anmelder:
Aventis CropScience GmbH, 65929 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:
Kocur, Jean, Dr., 65719 Hofheim, DE; Krause,
Hans-Peter, Dr., 65719 Hofheim, DE; De Una, Julio
Martinez, 65835 Liederbach, DE; Huff, Hans Philipp,
Dr., 65817 Eppstein, DE; Bickers, Udo, Dr., 49835
Wietmarschen, DE; Schnabel, Gerhard, Dr., 63820
Elsfeld, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Herbizide Mittel

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft ein herbizides Mittel,
enthaltend
A) einen oder mehrere Verbindungen der Formel (I)



worin
Hal¹ und Hal² gleich oder voneinander verschiedene Halogenatome sind,
R¹ H, ein Kation oder ein C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltiger Rest bedeutet und
B) eines oder mehrere Tenside, enthaltend als Strukturelement mindestens 12 Alkylendioxeinheiten.

DE 100 63 960 A 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet des chemischen Pflanzenschutzes, insbesondere Kombinationen spezieller Herbizide vom Hydroxybenzonitril-Typ mit speziellen Tensiden.

5 [0002] Herbizide vom Hydroxybenzonitril-Typ wie Ioxynil oder Bromoxynil sowie deren Derivate wie Salze oder Ester sind geeignet zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs z. B. in Kulturen wie Mais oder Weizen.

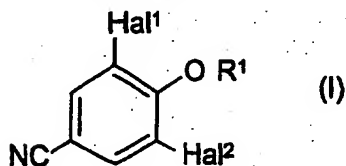
[0003] Ebenso ist bekannt, daß die vorstehend genannten herbiziden Verbindungen zur Herstellung von Standardformulierungen mit Tensiden kombiniert werden können.

10 [0004] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, herbizide Mittel bereitzustellen, welche eine besonders hohe herbizide Wirkung aufweisen.

[0005] Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß herbizide Mittel, die Herbizide vom Hydroxybenzonitril-Typ der nachstehend genannten Formel (I) in Kombination mit speziellen Tensiden enthalten, diese Aufgabe erfüllen.

[0006] Die vorliegende Erfindung betrifft somit herbizide Mittel, enthaltend

15 A) Verbindungen der Formel (I)



worin

25 Hal¹ und Hal² gleiche oder voneinander verschiedene Halogenatome wie F, Cl, Br, I, bevorzugt Br oder I sind, und R¹ H, ein Kation oder eine C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltiger Rest bedeutet, und

B) ein oder mehrere Tenside enthaltend als Strukturelement mindestens 12 Alkylenoxideinheiten, vorzugsweise 12-200 Alkylenoxideinheiten.

30 [0007] Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind Verbindungen, in denen R¹ gleich H, ein C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltiger Rest, z. B. C₁-C₂₀-Acylrest, oder ein Kation wie ein Ammoniumion, z. B. NH_4^+ , $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$, $\text{NH}_3(\text{C}_1\text{-C}_{18})\text{Alkyl}$, $\text{NH}_2[(\text{C}_1\text{-C}_{18})\text{-Alkyl}]_2$, $\text{NH}[(\text{C}_1\text{-C}_{18})\text{-Alkyl}]_3$ oder $\text{N}[(\text{C}_1\text{-C}_{18})\text{-Alkyl}]_4$, ein Sulfoniumion, z. B. $\text{S}[(\text{C}_1\text{-C}_6)\text{-Alkyl}]_3$, ein Phosphoniumion z. B. $\text{P}[(\text{C}_1\text{-C}_6)\text{-Alkyl}]_4$, ein Alkalimetallion, z. B. Na^+ oder K^+ oder ein Erdalkalimetallion z. B. $\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$ oder $\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}$ oder ein Nebengruppenmetallion z. B. $\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}$ ist.

35 [0008] Ein C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltiger Rest R¹ kann unsubstituiert oder substituiert, linear verzweigt oder cyclisch, gesättigt oder ungesättigt, aliphatisch oder (hetero)aromatisch sein. Als Substituenten kommen z. B. ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Oxo (=O), OH, (C₁-C₆)-(Halo)-Alkyl oder Halogen (F, Cl, Br, I) in Betracht. Bevorzugt ist R¹ eine kohlenstoffhaltige Acylgruppe, wie (C₁-C₁₉)-Alkylcarbonyl, vorzugsweise (C₁-C₁₀)-Alkylcarbonyl wie Heptylcarbonyl (Octanoat).

40 [0009] Von der Formel (I) umfaßt sind auch alle Stereoisomeren, welche die gleiche topologische Verknüpfung der Atome aufweisen, und deren Gemische. Solche Verbindungen enthalten ein oder mehrere asymmetrische C-Atome oder auch Doppelbindungen, die in den allgemeinen Formeln nicht gesondert angegeben sind. Die durch ihre spezifische Raumform definierten möglichen Stereoisomeren, wie Enantiomere, Diastereomere, Z- und E-Isomere und Tautomere, können nach üblichen Methoden aus Gemischen der Stereoisomeren erhalten oder auch durch stereoselektive Reaktionen in Kombination mit dem Einsatz von stereochemisch reinen Ausgangsstoffen hergestellt werden.

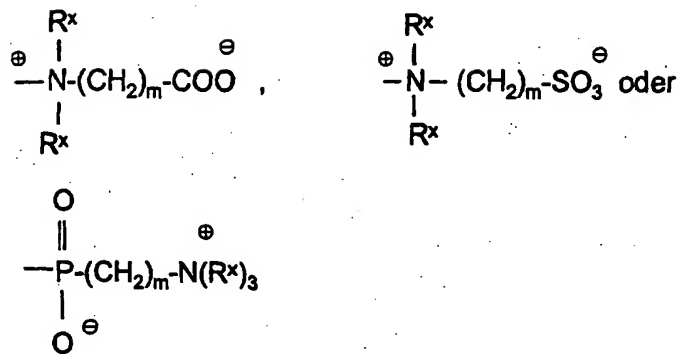
[0010] Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind z. B. aus C. D. S. Tomlin, "The Pesticide Manual", 12. Auflage (1999), The British Crop Protection Council, (ISBN 19 01 39 61 26); S. 110ff und S. 548ff bekannt.

50 [0011] Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind z. B. Bromoxynil (A1) und Ioxynil (A5) und deren Salze und Ester wie Bromoxynil-Natrium (A2), Bromoxynil-Kalium (A3), Bromoxynil-heptylcarbonyl (A4), Ioxynil-Natrium (A6), Ioxynil-Kalium (A7) und Ioxynil-heptylcarbonyl (A8).

[0012] Das Tensid B) enthält bevorzugt 12-200 Alkylenoxideinheiten, einen oder mehrere C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Reste und gegebenenfalls eine oder mehrere polare funktionelle Gruppen.

55 [0013] Unter dem Begriff Alkylenoxideinheiten werden vorzugsweise Einheiten von C₂-C₁₀-Alkylenoxiden, wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Hexylenoxid verstanden, wobei die Einheiten innerhalb des Tensids gleich oder voneinander verschieden sein können.

60 [0014] Als polare funktionelle Gruppen kommen z. B. in Frage anionische Gruppen wie Carboxylat, Carbonat, Sulfat, Sulfonat, Phosphat oder Phosphonat, kationische Gruppen wie Gruppen mit einem kationischen Stickstoffatom, z. B. eine Pyridinium-Gruppe oder eine -NR³-Gruppe, worin R³ gleich oder verschieden H oder ein unsubstituierter oder substituierter C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffrest wie C₁-C₁₀-Alkyl ist, elektrisch neutrale, polare Gruppen wie Carbonyl, Imin, Cyano oder Sulfonyl, oder betainische Gruppen wie



worin $m = 1, 2, 3, 4$ oder 5 ist und R^x gleich oder verschieden unsubstituierte oder substituierte C_1 - C_{10} -Kohlenwasserstoffreste wie C_1 - C_{10} -Alkyl sind.

[0015] Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Mittel als Komponente B) eines oder mehrere Tenside der allgemeinen Formel (II)



worin

EO eine Ethylenoxeinheit bedeutet,

PO eine Propylenoxeinheit bedeutet,

x eine ganze Zahl von 1 bis 50 bedeutet,

y eine ganze Zahl von 0 bis 50 bedeutet,

z eine ganze Zahl von 0 bis 50 bedeutet,

wobei die Summe $(x + y + z)$ 12 und 150 ist, und

R^I OH, einen unsubstituierten oder substituierten C_1 - C_{40} -Kohlenwasserstoffoxyrest, einen O-Acylrest wie O-COR^I , O-CO-OR^I , O-CO-NR^{II} , $\text{O-P(O)(R}^I)(\text{EO})_u(\text{OR}^{II})$ oder $\text{O-P(O)(EO)}_u(\text{OR}^I)[(\text{EO})_v(\text{OR}^{II})]$ oder $\text{NR}^{II}\text{R}^{III}$ oder $[\text{NR}^{II}\text{R}^{III}]^{\oplus}\text{X}^{\ominus}$ bedeuten, worin R^I , R^{II} und R^{III} gleich oder verschieden H oder einen unsubstituierten oder substituierten C_1 - C_{30} -Kohlenwasserstoffrest bedeuten, der optional über eine Gruppe $(\text{EO})_w$, worin w eine ganze Zahl von 1 bis 50 ist, gebunden sein kann, X^{\ominus} ein Anion ist (z. B. das Anion einer organischen Säure wie ein Carbonsäureanion z. B. Acetat oder Lactat, oder das Anion einer anorganischen Säure wie $\frac{1}{2}$ Sulfat, $[\text{O-SO}_3\text{-CH}_3]^{\ominus}$ Sulfonat, $\frac{1}{3}$ Phosphat, Phosphonat oder Halogenid wie Cl^{\ominus} oder Br^{\ominus} und u, v unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 50 bedeuten, und R^{δ} H, einen unsubstituierten oder substituierten C_1 - C_{40} -Kohlenwasserstoffrest, einen Acylrest wie COR^I , CO-OR^I , $\text{CO-NR}^{II}\text{R}^{III}$, $\text{P(O)(R}^I)(\text{EO})_u(\text{OR}^{II})$ oder $\text{P(O)(EO)}_u(\text{OR}^I)[(\text{EO})_v(\text{OR}^{II})]$ oder $\text{NR}^{II}\text{R}^{III}$ oder $[\text{NR}^{II}\text{R}^{III}]^{\oplus}\text{X}^{\ominus}$ bedeuten, worin R^I , R^{II} und R^{III} gleich oder verschieden H oder einen unsubstituierten oder substituierten C_1 - C_{30} -Kohlenwasserstoffrest bedeuten, der optional über eine Gruppe $(\text{EO})_w$, worin w eine ganze Zahl von 1 bis 50 ist, gebunden sein kann, X^{\ominus} ein Anion ist (z. B. das Anion einer organischen Säure wie ein Carbonsäureanion z. B. Acetat oder Lactat, oder das Anion einer anorganischen Säure wie $\frac{1}{2}$ Sulfat, $[\text{O-SO}_3\text{-CH}_3]^{\ominus}$, Sulfonat, $\frac{1}{3}$ Phosphat, Phosphonat oder Halogenid wie Cl^{\ominus} oder Br^{\ominus}), und u, v unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 50 bedeuten.

[0016] Die Abkürzungen EO und PO in Formel (II) bedeuten eine Ethylenoxeinheit bzw. eine Propylenoxeinheit, auch soweit sie an anderen Stellen der Beschreibung verwendet werden.

[0017] Bevorzugt sind Tenside der Formel (II), worin die Summe $(x + y + z) \geq 12$ und ≤ 150 , bevorzugt $12-100$, besonders bevorzugt $12-80$ ist, und

R^I OH, einen unsubstituierten oder substituierten C_1 - C_{30} , vorzugsweise C_4 - C_{30} -Kohlenwasserstoffoxyrest wie einen C_8 , C_{10} , C_{12} , C_{13} (z. B. isotridecyl), C_{14} , C_{16} , C_{18} , C_{20} -Alkoxyrest, -Alkenyloxyrest oder -Alkinyloxyrest, oder einen unsubstituierten oder substituierten, z. B. ein- oder mehrfach durch C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_7 - C_{20} -Arylalkyl wie Styryl substituierten C_6 - C_{14} -Aryloxyrest wie p-Octylphenoxy, p-Nonylphenoxy, 2,4-Dibutylphenoxy, 2,4,6-Tri-isobutylphenoxy, 2,4,6-Tri-n-butylphenoxy, 2,4,6-Tri-sec-butylphenoxy oder mono-, di- oder tristyrylphenyl bedeutet, oder R^I O-CO-R^I, O-COOR^I, NR^{II}R^{III} oder $[\text{NR}^{II}\text{R}^{III}]^{\oplus}\text{X}^{\ominus}$ bedeutet, worin R^I , R^{II} und R^{III} gleich oder verschieden H, einen unsubstituierten oder substituierten C_1 - C_{30} , vorzugsweise C_4 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest wie einen C_8 , C_{10} , C_{12} , C_{13} (z. B. isotridecyl), C_{14} , C_{16} , C_{18} , C_{20} -Alkylrest, -Alkenylrest oder -Alkinyrest, oder einen unsubstituierten oder substituierten, z. B. ein- oder mehrfach durch C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_7 - C_{20} -Arylalkyl wie Styryl substituierten C_6 - C_{14} -Arylrest wie p-Octylphenyl, p-Nonylphenyl, 2,4-Dibutylphenyl, 2,4,6-tri-isobutylphenyl, 2,4,6-tri-n-butylphenyl, 2,4,6-tri-sec-butylphenyl oder mono-, di- oder tristyrylphenyl bedeuten, oder R^I , R^{II} und R^{III} gleich oder verschieden $(\text{EO})_w$ -R^{IV} sind, worin R^{IV} H oder ein unsubstituierter oder substituierter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest ist wie ein C_8 , C_{10} , C_{12} , C_{13} (z. B. isotridecyl), C_{14} , C_{16} , C_{18} , C_{20} -Alkylrest, -Alkenylrest oder -Alkinyrest, oder einen unsubstituierten oder substituierten, z. B. ein oder mehrfach durch C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_7 - C_{20} -Arylalkyl wie Styryl substituierten C_6 - C_{14} -Arylrest wie p-Octylphenyl, p-Nonylphenyl, 2,4-Dibutylphenyl, 2,4,6-tri-isobutylphenyl, 2,4,6-tri-n-butylphenyl, 2,4,6-tri-sec-butylphenyl oder mono-, di- oder tristyrylphenyl und w eine ganze Zahl von 1 bis 50 bedeutet, und X^{\ominus} ein Anion ist, und R^{δ} H, einen unsubstituierten oder substituierten C_1 - C_{30} -Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest wie einen C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , C_6 , C_8 , C_{10} , C_{12} , C_{13} (z. B. isotridecyl), C_{14} , C_{16} , C_{18} , C_{20} -Alkylrest, -Alkenylrest oder -Alkinyrest, oder einen unsubstituierten oder substituierten, z. B. ein oder mehrfach durch C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_7 - C_{20} -Arylalkyl wie Styryl substituierten C_6 - C_{14} -Arylrest wie p-Octylphenyl, p-Nonylphenyl, 2,4-Dibutylphenyl, 2,4,6-Tri-isobutylphenyl, 2,4,6-Tri-n-butylphenyl, 2,4,6-Tri-sec-butylphenyl oder mono-, di- oder tristyrylphenyl

bedeutet, oder $R^I CO-R^I COOR^I$, $NR^I R^II$ oder $[NR^I R^II R^III]^+ X^-$ bedeutet, worin R^I , R^II und R^III gleich oder verschieden H, einen unsubstituierten oder substituierten C_1 - C_{30} -Kohlenwasserstoffrest, wie einen C_1 -, C_2 -, C_3 -, C_4 -, C_5 -, C_6 -, C_8 -, C_{10} -, C_{12} -, C_{13} - (z. B. isotridecyl), C_{14} -, C_{16} -, C_{18} -, C_{20} -Alkylrest, -Alkenylrest oder -Alkinyrest, oder einen unsubstituierten oder substituierten, z. B. ein oder mehrfach durch C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_7 - C_{20} -Arylalkyl wie Styryl substituierten C_6 - C_{14} -Arylrest wie p-Octylphenyl, p-Nonylphenyl, 2,4-Dibutylphenyl, 2,4,6-tri-isobutylphenyl, 2,4,6-tri-n-butylphenyl, 2,4,6-tri-sec-butylphenyl oder mono-, di- oder tristyrylphenyl bedeuten, oder R^I , R^II und R^III gleich oder verschieden $(EO)_w$, R^IV sind, worin R^IV H oder ein unsubstituiertes oder substituiertes C_1 - C_{30} -vorzugsweise C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest ist wie ein C_1 -, C_2 -, C_3 -, C_4 -, C_5 -, C_6 -, C_8 -, C_{10} -, C_{12} -, C_{13} - (z. B. isotridecyl), C_{14} -, C_{16} -, C_{18} -, C_{20} -Alkylrest, -Alkenylrest oder -Alkinyrest, oder einen unsubstituierten oder substituierten, z. B. ein- oder mehrfach durch C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_7 - C_{20} -Arylalkyl wie Styryl substituierten C_6 - C_{14} -Arylrest wie p-Octylphenyl, p-Nonylphenyl, 2,4-Dibutylphenyl, 2,4,6-tri-isobutylphenyl, 2,4,6-tri-n-butylphenyl, 2,4,6-tri-sec-butylphenyl oder mono-, di- oder tristyrylphenyl und w eine ganze Zahl von 1 bis 50 bedeutet, und X^- ein Anion ist.

[0018] Bevorzugte Tenside B) sind Tenside mit den nachfolgenden Formeln B1-B3,

15 B1) $(C_8-C_{30})Alkyl-O-(EO)_x(PO)_y-R^2$

B2) $(C_8-C_{30})Alkyl-CO-O-(EO)_x(PO)_y-CO-(C_8-C_{30})Alkyl$

20 B3) $Ar-O-(EO)_x(PO)_y-R^3$

20

wobei

R^2 H, $CO-(C_1-C_{17})Alkyl$, $(C_1-C_{18})Alkyl$, SO_3^{2-} , $P(O)O_2^{2-}$, $[(C_8-C_{30})Alkyl-O-(EO)_x(PO)_4]_2P(O)-O^-$, $[(C_8-C_{30})Alkyl-O-(EO)_x(PO)_4]_2P-O^-$,

R^3 H, $Co-(C_1-C_{17})Alkyl$, $(C_1-C_{18})Alkyl$, SO_3^- , $P(O)O_2^{2-}$, $[Ar-O-(EO)_x(PO)_y]_2P(O)O^-$, $[Ar-O-(EO)_x(PO)_y]_2P(O)$,

25 x eine ganze Zahl von 0 bis 200, y eine ganze Zahl von 0 bis 200 und x + y eine ganze Zahl ≥ 12 und ≤ 200 ist, und Ar ein unsubstituiertes oder substituiertes Arylrest wie unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, z. B. Mono-, di-, tri-, tetra- oder penta-(C_1 - C_{10} -Alkylphenyl, vorzugsweise di- und tri-ⁿbutyl, ⁿbutyl, ⁿbutyl und ⁿbutylphenyl, sowie mono-, di- oder tristyrylphenyl bedeutet.

[0019] Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel (II), worin die Summe (x + y + z) gleich 15-80, bevorzugt 20-50 ist,

30 R^7 (C_8 - C_{18})-Alkoxy, (C_8 - C_{18})-Alkenyloxy oder (C_8 - C_{18})-Alkinyloxy, (C_7 - C_{17})-Alkylcarbonyloxy, (C_7 - C_{17})-Alkenylcarbonyloxy, (C_7 - C_{17})-Alkylphenoxy, (C_1 - C_{10})-Alkylphenoxy wie Octylphenoxy, p-Nonylphenoxy, 2,4,6-Tri-n-butylphenoxy, 2,4,6-Tri-iso-Butylphenoxy oder 2,4,6-tri-sec-butylphenoxy oder C_7 - C_{20} -Arylalkylphenoxy wie mono-, di- oder tristyrylphenoxy, und

35 R^8 H, (C_1 - C_{18})-, bevorzugt (C_1 - C_6)-Alkyl, (C_2 - C_{16})-, bevorzugt (C_2 - C_6)-Alkenyl oder (C_2 - C_{18})-, bevorzugt (C_2 - C_6)-Alkiny, CO-H, CO-(C_1 - C_{17})-Alkyl, CO-(C_2 - C_{17})-Alkenyl oder CO-(C_2 - C_{17})-Alkiny ist.

[0020] Tenside B), z. B. der Formel (II) sind literaturbekannt, z. B. aus McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents 1994, Vol. 1: North American Edition und Vol. 2, International Edition; McCutcheon Division, Glen Rock NJ, USA sowie aus "Surfactants in Consumer Products", J. Falbe, Springer-Verlag Berlin, 1987. Die hierin genannten Tenside B) sind durch 40 Bezugnahme Bestandteil dieser Beschreibung. Außerdem sind Tenside B), z. B. der Formel (II) auch kommerziell erhältlich, z. B. unter den Markennamen Genapol® X oder O oder T-Reihe, Sapogenat® T-Reihe, Arkopal® N-Reihe, Afilan® PTU, Hordaphos® und Emulsogen®-Reihe von Clariant AG; Agrilan®-Typen von Akcros Organics; Alkamul® und Antarox®-Typen von Rhodia; Emulan®-Typen (NP, OC, OG, OK) von BASF AG; Dehydol®-Typen von Henkel; Agent W®-Typen von Stepan Company; Crodamel®-Typen von Croda GmbH. Die in den jeweiligen Produktbroschüren genannten 45 Tenside B) sind durch Bezugnahme Bestandteil dieser Beschreibung.

[0021] Beispiele für Tenside B), z. B. der Formel (II) sind in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführt:

50

55

60

65

DE 100 63 960 A 1

Tabelle 1

Bsp.-Nr.	R ⁷	x	y	z	R ⁰
1	Octyl - O -	15	-	-	H
2	Decyl - O -	15	-	-	H
3	"	20	-	-	H
4	Tridecyl - O -	15	-	-	H
5	"	16	-	-	H
6	"	17	-	-	H
7	"	18	-	-	H
8	"	19	-	-	H
9	"	20	-	-	H
10	"	25	-	-	H
11	"	30	-	-	H
12	"	15	-	-	Me

DE 100 63 960 A 1

Bsp.-Nr.	R ^y	x	y	z	R ^o
13	"	17	-	-	Me
14	"	15	-	-	COCH ₃
15	"	17	-	-	COCH ₃
16	(C ₁₂ -Alkyl)-O-	15	-	-	H
17	"	16	-	-	H
18	"	17	-	-	H
19	"	20	-	-	H
20	"	15	-	-	Me
21	"	15	-	-	COCH ₃
22	(C ₁₄ -Alkyl)-O-	15	-	-	H
23	"	16	-	-	H
24	"	17	-	-	H
25	"	18	-	-	H
26	"	19	-	-	H
27	"	20	-	-	H
28	"	25	-	-	H
29	"	30	-	-	H
30	"	40	-	-	H
31	(C ₁₆ -Alkyl)-O-	15	-	-	H
32	"	20	-	-	H
33	"	40	-	-	H
34	(C ₁₈ -Alkyl)-O-	15	-	-	H
35	"	20	-	-	H
36	(C ₉ -Alkyl)-CO-O-	15	-	-	Me
37	"	16	-	-	Me
38	"	20	-	-	Me
39	"	50	-	-	Me
40	(C ₁₀ -Alkyl)-CO-O-	15	-	-	Me
41	"	20	-	-	Me
42	(C ₁₁ -Alkyl)-CO-O-	15	-	-	Me

Bsp.-Nr.	R ^y	x	y	z	R ^o	
43	"	16	-	-	Me	5
44	"	17	-	-	Me	
45	"	20	-	-	Me	
46	"	25	-	-	Me	10
47	(C ₁₂ -Alkyl)-CO-O-	15	-	-	Me	
48	"	20	-	-	Me	15
49	"	25	-	-	Me	
50	(C ₁₃ -Alkyl)-CO-O-	15	-	-	Me	
51	"	20	-	-	Me	20
52	(C ₁₅ -Alkyl)-CO-O-	15	-	-	Me	
53	"	20	-	-	Me	25
54	(C ₉ -Alkyl)-CO-O-	15	-	-	(C ₉ -Alkyl)-CO	
55	"	20	-	-	"	
56	(C ₁₁ -Alkyl)-CO-O-	15	-	-	(C ₁₁ -Alkyl)-CO	30
57	"	20	-	-	"	
58	"	30	-	-	"	35
59	(C ₁₂ -Alkyl)-CO-O-	15	-	-	(C ₁₂ -Alkyl)-CO	
60	"	20	-	-	"	
61	(C ₁₃ -Alkyl)-CO-O-	20	-	-	(C ₁₃ -Alkyl)-CO	40
62	(C ₁₅ -Alkyl)-CO-O-	15	-	-	(C ₁₅ -Alkyl)-CO	
63	Isotridecyl-O-	-	5	10	H	45
64	"	10	5	10	H	
65 (Genamin® O 200, Clariant)	C ₁₆ H ₃₅ /C ₁₆ H ₃₁ -N- (EO) ₁₀ H	10	-	-	H	50

[0022] Sofern es im einzelnen nicht anders definiert wird, gelten für die Reste in den Formeln zu (I) und (II) und nachfolgenden Formeln im allgemeinen die folgenden Definitionen. 55

[0023] Soweit in dieser Beschreibung der Begriff Acylrest verwendet wird, bedeutet dieser den Rest einer organischen Säure, der formal durch Abspaltung einer OH-Gruppe aus der organischen Säure entsteht, z. B. der Rest einer Carbonsäure und Reste davon abgeleiteter Säuren wie der Thiocarbonsäure, gegebenenfalls N-substituierten Iminocarbonsäuren oder die Reste von Kohlensäuremonoestern, gegebenenfalls N-substituierter Carbaminsäuren, Sulfonsäuren, Sulfinsäuren, Phosphonsäuren, Phosphinsäuren. 60

[0024] Ein Acylrest ist bevorzugt Formyl oder Acyl aus der Gruppe CO-R^z, CS-R^z, CO-OR^z, CS-OR^z, CS-SR^z, SOR^z oder SO₂R^z, wobei R^z jeweils einen C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffrest wie C₁-C₁₀-Alkyl oder C₆-C₁₀-Aryl bedeuten, der unsubstituiert oder substituiert ist, z. B. durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen wie F, Cl, Br, I, Alkoxy, Haloalkoxy, Hydroxy, Amino, Nitro, Cyano oder Alkylthio, oder R^z bedeutet Aminocarbonyl oder Aminosulfonyl, wobei die beiden letztgenannten Reste unsubstituiert, N-monosubstituiert oder N,N-disubstituiert sind, z. B. durch Substituenten aus der Gruppe Alkyl oder Aryl. 65

[0025] Acyl bedeutet beispielsweise Formyl, Halogenalkylcarbonyl, Alkylcarbonyl wie (C₁-C₁₀)Alkylcarbonyl, Phe-

nylcarbonyl, wobei der Phenylring substituiert sein kann, oder Alkylloxycarbonyl, wie (C₁-C₄)Alkylloxycarbonyl, Phenylloxycarbonyl, Benzylloxycarbonyl, Alkylsulfonyl, wie (C₁-C₄)Alkylsulfonyl, Alkylsulfinyl, wie C₁-C₄(Alkylsulfinyl), N-Alkyl-1-iminoalkyl, wie N-(C₁-C₄)-1-imino-(C₁-C₄)alkyl und andere Reste von organischen Säuren.

[0026] Kohlenstoffhaltige Reste sind organische Reste, die mindestens ein Kohlenstoffatom, vorzugsweise 1 bis 40 C-Atome, besonders bevorzugt 1 bis 30 C-Atome, ganz besonders bevorzugt 1 bis 20 C-Atome und außerdem mindestens ein Atom eines oder mehrerer anderer Elemente des Periodensystems der Elemente wie H, Si, N, P, O, S, F, Cl, Br oder J enthalten. Beispiele für kohlenstoffhaltige Reste sind unsubstituierte oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, die direkt oder über ein Heteroatom wie Si, N, S, P oder O an den Grundkörper gebunden sein können, unsubstituierte oder substituierte Heterocyclreste, die direkt oder über ein Heteroatom wie Si, N, S, P oder O an den Grundkörper gebunden sein können, kohlenstoffhaltige Acylreste oder Cyano.

[0027] Unter dem Begriff Heteroatom werden von Kohlenstoff und Wasserstoff verschiedene Elemente des Periodensystems der Elemente verstanden, z. B. Si, N, S, P, O, F, Cl, Br oder J.

[0028] Kohlenwasserstoff(oxy)reste sind geradkettige, verzweigte oder cyclische und gesättigte oder ungesättigte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoff(oxy)reste, z. B. Alkyl, Alkenyl, Alkynyl oder carbocyclische Ringe wie Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder Aryl und die diesen Kohlenwasserstoffresten entsprechenden Kohlenwasserstoffoxyreste wie Alkoxy, Alkenyloxy, Alkynyloxy, Cycloalkoxy, Cycloalkenyloxy oder Aryloxy; Aryl bedeutet dabei ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System, beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Tetrahydronaphthyl, Indenyl, Indanyl, Pentalenyl, Fluorenyl und ähnliches, vorzugsweise Phenyl; vorzugsweise bedeutet ein Kohlenwasserstoffrest Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl mit 1 bis 30 C-Atomen oder Cycloalkyl mit 3, 4, 5, 6 oder 7 Ringatomen oder Phenyl.

[0029] Substituierte Reste, wie substituierte Kohlenwasserstoff(oxy)reste, z. B. substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl oder carbocyclische Ringe wie Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder Aryl, und die diesen Kohlenwasserstoffresten entsprechenden Kohlenwasserstoffoxyreste wie Alkoxy, Alkenyloxy, Alkynyloxy, Cycloalkoxy, Cycloalkenyloxy oder Phenoxy, oder substituierte Heterocyclreste, bedeuten beispielsweise einen vom unsubstituierten Grundkörper abgeleiteten substituierten Rest, wobei die Substituenten beispielsweise einen oder mehrere, vorzugsweise 1, 2 oder 3 Reste aus der Gruppe Halogen, Alkoxy, Haloalkoxy, Alkylthio, Hydroxy, Amino, Nitro, Carboxy, Cyano, Azido, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Formyl, Carbamoyl, Mono- und Dialkylaminocarbonyl, substituiertes Amino, wie Acylamino, Mono- und Dialkylamino, und Alkylsulfinyl, Haloalkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Haloalkylsulfonyl und, im Falle cyclischer Reste, auch unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl wie Haloalkyl, Alkoxyalkyl, Haloalkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, Nitroalkyl, Carboxyalkyl, Cyanoalkyl oder Azidoalkyl sowie den genannten gesättigten kohlenwasserstoffhaltigen Resten entsprechende ungesättigte aliphatische Reste, wie Alkenyl, Alkynyl, Alkenyloxy, Alkynyloxy etc. bedeuten. Bei Resten mit C-Atomen sind solche mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere 1 oder 2 C-Atomen, bevorzugt. Bevorzugt sind in der Regel Substituenten aus der Gruppe Halogen, z. B. Fluor und Chlor, (C₁-C₄)Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, (C₁-C₄)Haloalkyl, vorzugsweise Trifluormethyl, (C₁-C₄)Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy, (C₁-C₄)Haloalkoxy, Nitro und Cyano. Besonders bevorzugt sind dabei die Substituenten Methyl, Methoxy und Chlor.

[0030] Die kohlenstoffhaltigen Reste wie Alkyl, Alkoxy, Haloalkyl, Haloalkoxy, Alkylamino und Alkylthio sowie die entsprechenden ungesättigten und/oder substituierten Reste im Kohlenstoffgerüst jeweils geradkettig oder verzweigt sein. Wenn nicht speziell angegeben, sind bei diesen Resten die niederen Kohlenstoffgerüste, z. B. mit 1 bis 6 C-Atomen bzw. bei ungesättigten Gruppen mit 2 bis 6 C-Atomen, bevorzugt. Alkylreste, auch in den zusammengesetzten Bedeutungen wie Alkoxy, Haloalkyl usw., bedeuten z. B. Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, t- oder 2-Butyl, Pentyl, Hexyl, wie n-Hexyl, i-Hexyl und 1,3-Dimethylbutyl, Heptyl, wie n-Heptyl, 1-Methylhexyl und 1,4-Dimethylpentyl; Alkenyl- und Alkynylreste haben die Bedeutung der den Alkylresten entsprechenden möglichen ungesättigten Reste; Alkenyl bedeutet z. B. Allyl, 1-Methylprop-2-en-1-yl, 2-Methylprop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, 1-Methyl-but-3-en-1-yl und 1-Methyl-but-2-en-1-yl; Alkynyl bedeutet z. B. Propargyl, But-2-in-1-yl, But-3-in-1-yl, 1-Methyl-but-3-in-1-yl.

[0031] Cycloalkyl bedeutet bevorzugt einen cyclischen Alkylrest mit 3 bis 8, vorzugsweise 3 bis 7, besonders bevorzugt 3 bis 6 C-Atomen, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl. Cycloalkenyl und Cycloalkynyl bezeichnen entsprechende ungesättigte Verbindungen.

[0032] Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Iod. Haloalkyl, Haloalkenyl und Haloalkynyl bedeuten durch Halogen, vorzugsweise durch Fluor, Chlor und/oder Brom, insbesondere durch Fluor oder Chlor, teilweise oder vollständig substituiertes Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl, z. B. CF₃, CHF₂, CH₂F, CF₃CF₂, CH₂FCHCl, CCl₃, CHCl₂, CH₂CH₂Cl. Haloalkoxy ist z. B. OCF₃, OCHF₂, OCH₂F, CF₃CF₂O, OCH₂CF₃ und OCH₂CH₂Cl. Entsprechendes gilt für sonstige Halogen substituierte Reste.

[0033] Ein Kohlenwasserstoffrest kann ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest wie Aryl oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest sein, wobei ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest im allgemeinen ein geradkettiger oder verzweigter gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest ist, vorzugsweise mit 1 bis 18, besonders bevorzugt 1 bis 12 C-Atomen, z. B. Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl.

[0034] Vorzugsweise bedeutet aliphatischer Kohlenwasserstoffrest Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl mit bis zu 12 C-Atomen; entsprechendes gilt für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest in einem Kohlenwasserstoffoxyrest.

[0035] Ein Ring bedeutet ein carbocyclisches oder heterocyclisches mono-, bi- oder polycyclisches unsubstituiertes oder substituiertes Ringsystem, das gesättigt, ungesättigt oder aromatisch ist. Beispiele für carbocyclische Ringe sind Aryl, Cycloalkyl oder Cycloalkenyl.

[0036] Aryl ist im allgemeinen ein mono-, bi- oder polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit vorzugsweise 6-20 C-Atomen, bevorzugt 6 bis 14 C-Atomen, besonders bevorzugt 6 bis 10 C-Atomen, an den mono-, bi- oder polycyclisches, unsubstituiertes oder substituiertes aromatisches Heterocycl oder mono-, bi- oder polycyclisches, unsubstituiertes oder substituiertes gesättigtes oder ungesättigtes Carbocycl, z. B. Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, oder mono-, bi- oder polycyclisches, unsubstituiertes oder substituiertes gesättigtes oder ungesättigtes Heterocycl anelliert sein kann. Beispiele für Arylreste sind Phenyl, Naphthyl, Tetrahydronaphthyl, Indenyl, Indanyl, Pentalenyl und Fluore-

nyl, besonders bevorzugt Phenyl.

[0037] Heterocyclischer Ring, heterocyclischer Rest oder Heterocyclyl bedeutet ein mono-, bi- oder polycyclisches unsubstituiertes oder substituiertes Ringsystem, das gesättigt, ungesättigt und/oder aromatisch ist und eine oder mehrere, vorzugsweise 1 bis 4, Heteroatome, vorzugsweise aus der Gruppe N, S und O, enthält. Bevorzugt sind gesättigte Heterocyclen mit 3 bis 7 Ringatomen und einem oder zwei Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei die Chalcogene nicht benachbart sind. Besonders bevorzugt sind monocyclische Ringe mit 3 bis 7 Ringatomen und einem Heteroatom aus der Gruppe N, O und S, sowie Morpholin, Dioxolan, Piperazin, Imidazolin und Oxazolidin. Ganz besonders bevorzugte gesättigte Heterocyclen sind Oxiran, Pyrrolidon, Morpholin und Tetrahydrofuran.

[0038] Bevorzugt sind auch teilweise ungesättigte Heterocyclen mit 5 bis 7 Ringatomen und einem oder zwei Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S. Besonders bevorzugt sind teilweise ungesättigte Heterocyclen mit 5 bis 6 Ringatomen und einem Heteroatom aus der Gruppe N, O und S. Ganz besonders bevorzugte teilweise ungesättigte Heterocyclen sind Pyrazolin, Imidazolin und Isoxazolin.

[0039] Ebenso bevorzugt ist Heteroaryl, z. B. mono- oder bicyclische aromatische Heterocyclen mit 5 bis 6 Ringatomen, die ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe N, O, S enthalten, wobei die Chalcogene nicht benachbart sind. Besonders bevorzugt sind monocyclische aromatische Heterocyclen mit 5 bis 6 Ringatomen, die ein Heteroatom aus der Gruppe N, O und S enthalten, sowie Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Oxazol, Thiazol, Thiadiazol, Oxadiazol, Pyrazol, Triazol und Isoxazol. Ganz besonders bevorzugt sind Pyrazol, Thiazol, Triazol und Furan.

[0040] Mono- oder disubstituiertes Amino bedeutet einen chemisch stabilen Rest aus der Gruppe der substituierten Aminoreste, welche beispielsweise durch einen bzw. zwei gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Alkyl, Alkoxy, Acyl und Aryl N-substituiert sind; vorzugsweise Monoalkylamino, Dialkylamino, Acylamino, Arylamino, N-Alkyl-N-arylamino sowie N-Heterocyclen; dabei sind Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen bevorzugt; Aryl ist dabei vorzugsweise Phenyl oder substituiertes Phenyl; für Acyl gilt dabei die weiter unten genannte Definition, vorzugsweise Formyl, (C₁-C₄)Alkylcarbonyl oder (C₁-C₄)Alkylsulfonyl. Entsprechendes gilt für substituiertes Hydroxylamino oder Hydrazino.

[0041] Gegebenenfalls substituiertes Phenyl ist vorzugsweise Phenyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach, vorzugsweise bis zu dreifach, bei Halogen wie Cl und F auch bis zu fünffach, durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Haloalkyl, (C₁-C₄)-Haloalkoxy und Nitro substituiert ist, z. B. o-, m- und p-Tolyl, Dimethylphenyl, 2-, 3- und 4-Chlorphenyl, 2-, 3- und 4-Trifluor- und -Trichlorphenyl, 2,4-, 3,5-, 2,5- und 2,3-Dichlorphenyl, o-, m- und p-Methoxyphenyl.

[0042] Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel, enthaltend Verbindungen der Formel (I) und Tenside B), zeigen eine ausgezeichnete herbizide Wirkung und in einer bevorzugten Ausführungsform überadditive Effekte. Aufgrund der verbesserten Kontrolle der Schädnpflanzen durch die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel wird es möglich, die Aufwandmenge zu senken und/oder die Sicherheitsmarge zu erhöhen. Beides ist sowohl ökonomisch als auch ökologisch sinnvoll. Die Wahl der von den Komponenten A) + B) einzusetzenden Mengen und das Verhältnis der Komponenten A) : B) sind dabei von einer ganzen Reihe von Faktoren abhängig.

[0043] In bevorzugter Ausführungsform kennzeichnen sich erfindungsgemäße herbizide Mittel dadurch, daß sie einen synergistisch wirksamen Gehalt einer Kombination der Verbindungen der Formel (I) mit Tensiden B) aufweisen. Dabei ist vor allem hervorzuheben, daß selbst in Kombinationen mit Aufwandmengen oder Gewichtsverhältnissen von A) : B) bei denen ein Synergismus nicht in jedem Falle ohne weiteres nachzuweisen ist – etwa weil die Einzelverbindungen üblicherweise in der Kombination in sehr unterschiedlichen Aufwandmengen eingesetzt werden oder auch weil die Kontrolle der Schädnpflanzen bereits durch die Einzelverbindungen sehr gut ist – den herbiziden Mitteln der Erfindung in der Regel eine synergistische Wirkung inhärent ist.

[0044] Die Komponenten A) und B) der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel können separat formuliert und im Tank-Misch-Vorfahren appliziert werden, oder sie können zusammen in einer Fertigformulierung enthalten sein, die dann in üblicher Weise beispielsweise in Form einer Spritzbrühe appliziert werden kann.

[0045] Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate (SL), emulgierbare Konzentrate (EC), Emulsionen (EW), wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen, Suspensionskonzentrate (SC), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, ölmischbare Lösungen, Kapselsuspensionen (GS), Stäubemittel (DP), Granulate für die Streu- und Bodenapplikation, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispersierbare Granulate (WG), wasserlösliche Granulate (SG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse. Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986, Wade von Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N. Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

[0046] Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N. J., H. v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N. Y.; C. Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N. Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N. J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N. Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

[0047] Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen, von der Komponente A) verschiedenen agrochemischen Wirkstoffen wie Insektiziden, Akariziden, Herbiziden, Fungiziden, Safenem, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z. B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

[0048] Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff A) und/oder dem Tensid B) außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch von Tensid B) verschiedene Tenside ionischer und/oder nicht-ionischer Art (Netzmittel, Dispergiermittel), z. B. polyoxyethylierte Alkylphenole, polyoxyethylierte Fettalkohole, po-

- lyoxyethylierte Fettamine, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleoyl-methyltaurinsäures Natrium enthalten. Zur Herstellung der Spritzpulver werden die herbiziden Wirkstoffe A) und/oder Tenside B) beispielsweise in üblichen Apparaturen wie Hammermühlen, Gebläsemühlen und Luftstrahlmühlen feingemahlen und gleichzeitig oder anschließend mit den Formulierungshilfsmitteln vermischt.
- [0049] Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes A) und/oder des Tensids B) in einem organischen Lösungsmittel z. B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen oder Mischungen der organischen Lösungsmittel unter Zusatz von einem oder mehreren von Tensid B) verschiedenen Tensiden ionischer und/oder nichtionischer Art (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-Dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanester wie z. B. Sorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitanester wie z. B. Polyoxethylensorbitanfettsäureester.
- [0050] Wasserlösliche Konzentrate werden beispielsweise erhalten, indem der Wirkstoff A) und/oder das Tensid B) in Wasser oder in einem mit Wasser mischbaren Solvens gelöst wird und gegebenenfalls mit weiteren Hilfsstoffen wie wasserlöslichen Tensiden versetzt wird.
- [0051] Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes A) und/oder des Tensids B) mit fein verteilten festen Stoffen, z. B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde.
- [0052] Suspensionskonzentrate können auf Wasser- oder Ölbasis sein. Sie können beispielsweise durch Naß-Vermahlung mittels handelsüblicher Perlmühlen und gegebenenfalls unter Zusatz von Tensid B) verschiedener Tenside, wie sie z. B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, hergestellt werden.
- [0053] Emulsionen, z. B. Öl-in-Wasser-Emulsionen (EW), lassen sich beispielsweise mittels Rührern, Kolloidmühlen und/oder statischen Mixern unter Verwendung von wäßrigen organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls von Tensid B) verschiedenen Tensiden, wie sie z. B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, herstellen.
- [0054] Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes A) und/oder Tensids B) auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z. B. Polyvinylalkohol, polyacrylsäurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe A) und/oder Tenside B) in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise – gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln – granuliert werden.
- [0055] Wasserdispergierbare Granulate werden in der Regel nach den üblichen Verfahren wie Sprühtrocknung, Wirbelbett-Granulierung, Teller-Granulierung, Mischung mit Hochgeschwindigkeitsmischern und Extrusion ohne festes Inertmaterial hergestellt.
- [0056] Zur Herstellung von Teller-, Fließbett-, Extruder- und Sprühgranulate siehe z. B. Verfahren in "Spray-Drying Handbook" 3rd ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London; J. E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, Seiten 147 ff; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5th Ed., McGraw-Hill, New York 1973, S. 8–57.
- [0057] Für weitere Einzelheiten zur Formulierung von Pflanzenschutzmitteln siehe z. B. G. C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Seiten 81–96 und J. D. Freyer, S. A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, Seiten 101–103.
- [0058] Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel enthalten in der Regel 0,01 bis 99 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (I).
- [0059] In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z. B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen und gegebenenfalls Tensiden B). Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubbörmige Formulierungen enthalten 1 bis 30 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen enthalten etwa 0,05 bis 80, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% Wirkstoff. Bei wasserdispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden. Bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten liegt der Gehalt an Wirkstoff beispielsweise zwischen 1 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 80 Gew.-%.
- [0060] Als weitere Formulierungsformen kommen z. B. Controlled-Release Formulierungen, insbesondere durch Einarbeitung der Wirkstoffe in Trägermaterialien in Betracht. Die Einarbeitung von Wirkstoffen in Trägermaterialien zum Bereitstellen von Formulierungen, die ein "controlled release" ermöglichen, ist im Prinzip bekannt und kann der Fachliteratur entnommen werden. Beispiele finden sich in C. L. Foy, D. W. Pritchard, "Pesticide Formulation and Technology", CRC Press, 1996, Seite 273 ff. und darin zitierte Literatur, und D. A. Knowles, "Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations", Kluwer Academic Press, 1998, Seite 132 ff. und darin zitierte Literatur.
- [0061] Die Trägermaterialien, die die Wirkstoffe umgeben oder umhüllen, sind dabei so gewählt, daß sie in einen geeigneten Temperaturbereich, vorzugsweise dem Bereich von etwa 0–50°C, fest sind. Unter festen Materialien werden dabei Materialien verstanden, die hart, wachsig elastisch, amorph oder kristallin sind, aber nicht oder noch nicht im flüssigen Aggregatzustand vorliegen. Die Trägermaterialien können anorganischer oder organischer Natur und von synthetischer oder natürlicher Herkunft sein.
- [0062] Eine Möglichkeit des Einbringens der agrochemischen Wirkstoffe in geeignete Trägermaterialien ist beispielsweise die Mikroverkapselung. Diese Mikrokapseln können aus polymeren Materialien synthetische und/oder natürlicher Herkunft bestehen. Beispiele geeigneter Materialien umfassen Polyharnstoffe, Polyurethane, Polyamide, Melaminharze, Gelatine, Wachs und Stärke.
- [0063] Mikrokapseln aus einigen dieser Materialien lassen sich beispielsweise nach der Methode der Grenzflächen-Polykondensation ("interfacial polycondensation") herstellen. Über die Menge an Monomeren, Wirkstoffmenge, Wasser- und Lösungsmittelmenge sowie Prozeßparameter lassen sich Partikelgröße und Wandstärke gut kontrollieren und somit

auch die Freisetzungsgeschwindigkeiten.

[0064] Im Fall von Mikrokapseln aus Polyurethanen oder Polyharnstoffen besteht die gebräuchlichste Weise zum Aufbau der genannten Kapselwand um den zu umhüllenden Wirkstoff in einer Grenzphasenpolymerisation an Öl-in-Wasser Emulsionen, wobei die organische Phase neben dem Wirkstoff ein öllösliches Präpolymer mit freien Isocyanatgruppen enthält.

[0065] Als Präpolymer eignen sich die üblichen, einem Fachmann bekannten Isocyanate. Beispiele dafür umfassen 2,4-Toluyldiisocyanat, 2,6-Toluyldiisocyanat, 4,4'-Methyldi(phenylisocyanat) und Hexamethyldiisocyanat.

[0066] Die Polymerisation, also der Aufbau der Hülle der Mikrokapseln, wird generell nach den üblichen, einem Fachmann bekannten Methoden durchgeführt.

[0067] Das kapselbildende Material, aus dem die Hüllen der Mikrokapseln aufgebaut sind, wird vorzugsweise ausgehend von öllöslichen, Isocyanat-Gruppen enthaltenden Präpolymeren erhalten, bei welchen es sich um eine Gruppe technischer Mischprodukte handelt, die jeweils aus Polyisocyanaten auf Basis von Kondensaten aus Anilin und Formaldehyd bestehen. Diese technischen Mischprodukte unterscheiden sich voneinander im Kondensationsgrad und gegebenenfalls in chemischen Modifikationen. Wichtige Kenngrößen sind für den Anwender Viskosität und Gehalt an freien Isocyanatgruppen. Typische Verkaufsprodukte sind hier Desmodur®-Marken (Bayer AG) und Voranate®-Marken (Dow Chemicals). Es ist für die Erfindung wesentlich, daß die Einsatzmenge an Präpolymer mit Isocyanatgruppen ≤ 5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtformulierung ist; bevorzugt werden 0,5–5 Gew.-%, insbesondere 1–2 Gew.-%.

[0068] Das kapselbildende Material wird gebildet durch Aushärten des Isocyanat-Präpolymers entweder in Gegenwart von Wasser bei 0–95°C, vorzugsweise 20–65°C oder, vorzugsweise, mit der erforderlichen Menge eines Diamins.

[0069] Für den Fall, daß die Mikrokapseln unter Einbezug von Diaminen gebildet werden, kommen als solche beispielsweise Alkyldiamine, Dialkylentriamine und Trialkylentetramine in Frage, deren Kohlenstoffkette-Einheiten zwischen 2 und 8 Kohlenstoffatome enthalten. Bevorzugt wird Hexamethyldiamin. Dabei können entweder Mengen eingesetzt werden, die im stöchiometrischen Verhältnis zur verwendeten Menge an Isocyanat-Präpolymer stehen, oder vorzugsweise im bis zu dreifachen, insbesondere im bis zu zweifachen Überschuß.

[0070] In der Literatur finden sich weitere Methoden zur Herstellung von Mikrokapseln aus Polyurethanen oder Polyharnstoff, die ebenfalls für die Herstellung der erfindungsgemäßen Mikrokapseln geeignet sind. Diese werden nachfolgend aufgeführt.

[0071] In der US-A-3 577 515 wird beschrieben, wie nach Zugabe von wasserlöslichen Polyaminen die Tropfenoberfläche in solchen Emulsionen infolge der Addition an die Isocyanatgruppen enthaltenden Präpolymere aushärtet. Dabei entsteht eine Polyharnstoff-Außenhülle.

[0072] Aus der US-A-4 140 516 ist bekannt, daß man auch ohne externe wasserlösliche Amine Mikrokapseln mit einer Außenhaut vom Polyharnstofftyp erhalten kann, indem man in der Emulsion partielle Hydrolyse des Isocyanatfunktionstragenden Präpolymers zuläßt. Dabei rekonstituiert sich ein Teil der Amino- aus den Isocyanatgruppen und es kommt durch interne Polyaddition mit nachfolgender Aushärtung ebenfalls die gewünschte Kapselhülle zustande. Es wird die Verwendung von Toluyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Methyldiphenyldiisocyanat und dessen höherer Homologe beschrieben. Falls mit einem externen Polyamin ausgehärtet werden soll, stammt dieses meist aus der Gruppe Ethyldiamin, Propyldiamin, Hexamethyldiamin, Diethyldiamin und Tetraethylenpentamin.

[0073] Die DE-A-27 57 017 offenbart innenstrukturierte Mikrokapseln, deren Wandmaterial die Natur eines gemischten Polymers hat, welches durch Harnstoff und Urethan-Motive vernetzt ist. Im Inneren der Kapsel befindet sich der Wirkstoff gelöst in einem organischen Solvens. Typischerweise werden hier zum Aufbau der Kapselwand 10% bezogen auf die Gesamtformulierung an Präpolymer benötigt.

[0074] Das gleiche Präpolymer wird auch nach der WO-A-96/09760 zur Verkapselung von z. B. Endosulfan eingesetzt.

[0075] Die WO-A-95/23506 offenbart mit Endosulfan beladene Polyharnstoff-Mikrokapseln, in denen der Wirkstoff als erkaltete Schmelze vorliegt. Als Präpolymer wird ein Gemisch aus Methyldiphenyldiisocyanat und dessen höheren Homologen beschrieben, die Einsatzmenge an Präpolymer bezogen auf die Gesamtformulierung beträgt über 6%. Es wird mit einem Gemisch von Polyaminen ausgehärtet.

[0076] Der Inhalt der oben aufgeführten Patente und Patentanmeldungen bezüglich der Materialien der Mikrokapselwand und der Herstellungsverfahren ist ein wichtiger und integraler Bestandteil der vorliegenden Erfindung und durch Referenz in die vorliegende Anmeldung einbezogen.

[0077] Eine weitere Möglichkeit der Verkapselung liegt in der Kapselbildung aus z. B. Melamin/Formaldehyd oder Harnstoff/Formaldehyd.

[0078] Hierzu wird Melamin bzw. die oben genannten Isocyanat-Präpolymeren in Wasser vorgelegt und mit dem wasserunlöslichen Wirkstoff versetzt. Dieser wurde zuvor dispergiert oder in einem wasserunlöslichen Solvenz gelöst und emulgiert. Durch Einstellen eines sauren pH-Werts von ca. 3–4, vorzugsweise ca. 3–5, und mehrstündigem Rühren bei erhöhter Temperatur zwischen 30 und 60°C, vorzugsweise 50°C, bildet sich die Kapselwand durch Polykondensation. Beispiele hierfür sind in der US 4,157,983 und der US 3,594,328 beschrieben, deren Inhalt bezüglich der Herstellung der Kapseln durch Referenz in die vorliegende Anmeldung einbezogen ist.

[0079] Eine weitere geeignete Methode zur Mikroverkapselung der agrochemischen Wirkstoffe stellt auch die Coacervation dar. Hierzu wird der wasserunlösliche agrochemische Wirkstoff in Wasser dispergiert und mit einem anionischen, wasserlöslichen Polymer sowie einem kationischen Material versetzt. Die durch sogenannte Coacervation entstehenden Mikrokapseln mit dem ursprünglich wasserlöslichen Polymer als Wandmaterial sind wasserunlöslich. Im letzten Schritt wird die Kapsel dann durch Kondensationsreaktion mit Aldehyden ausgehärtet. Beispielsweise eignet sich hierfür die Kombination Gelatine/Gummi arabicum (1 : 1) und Formaldehyd. Das Verfahren der Mikroverkapselung durch Coacervation ist einem Fachmann bekannt. Ausführlich wird die Methode beispielsweise von J. A. Bahan "Microencapsulation using Coacervation/Phase Separation Techniques, Controlled Released Technology: Methods Theory and Application", Vol. 2, Kydoniensi, A. F. Ed. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 1980, Chapter 4 beschrieben.

[0080] Schließlich kann zur Mikroverkapselung beispielsweise der Wirkstoff und das Polymer, das die Kapselwand

bildet, in Wasser mit einem geeigneten Surfactant emulgiert werden. Dabei dürfen sich Polymer und Wirkstoff nicht ineinander lösen. Anschließend wird unter Rühren das Lösemittel verdampft. Beim Entfernen des Wassers bildet das Polymer eine Schicht um die Oberfläche des emulgierten Tropfens.

[0081] Ein anderes geeignetes Material zur Herstellung von Mikrokapseln ist Wachs. Dazu werden entweder selbst-emulgierende Wachse in Wasser unter Scherung in der Wärme aufgelöst, oder durch Zugabe von Surfactants und Wärme unter Scherung in eine Emulsion überführt. Lipophile agrochemische Wirkstoffe lösen sich im geschmolzenen und emulgieren Wachs. Die Tropfen erstarren während des Abkühlens und bilden so die Wachsdispersion.

[0082] Alternativ können Wachsdispersionen hergestellt werden, indem Wirkstoff-Wachs-Extrusionsgranulate in Wasser oder Öl dispergiert und fein vermahlen werden, z. B. zu Partikelgrößen von < 20 µm.

[0083] Als Wachse eignen sich z. B. PEG 6000 im Gemisch mit nicht hydrophilen Wachsen, Synchronwachs HGLC1, Mostermont® CAV2, Hoechst-Wachs OP3 oder Kombinationen dieser Wachse.

[0084] Eine wäßrige Dispersion der Partikel (Mikrokapseln oder Wachspartikel) kann analog der Rezepturen für eine CS-Formulierung erhalten werden.

[0085] Die nach den oben beschriebenen Methoden erhaltenen Mikrokapseln können in unterschiedliche, oben im Text erwähnte Formulierungen eingebaut werden. Dabei können auch weitere Wirkstoffe in die Formulierung eingearbeitet werden, beispielsweise wasserlösliche Wirkstoffe in der wäßrigen Phase der CS-Formulierungen, oder beispielsweise feste Wirkstoffe in WG-Formulierungen.

[0086] Nach erfolgter Mikroverkapselung können die Kapseln vom Lösungsmittel befreit und mit den üblichen Methoden, beispielsweise Sprühtrocknen, getrocknet werden. Die Kapseln lassen sich derart lagern und verschicken und werden vor dem Aufbringen auf die entsprechenden Kultur mit eventuellen weiteren Wirkstoffen, Adjuvantien und den üblichen Zusatzstoffen formuliert.

[0087] Die nach dem Aushärten der Kapseln erhaltene Dispersion kann jedoch auch zur Herstellung geeigneter agrochemischer Formulierungen enthaltend die oben erwähnten weiteren Bestandteile verwendet werden, ohne daß die Kapseln aus den Dispersionen isoliert werden.

[0088] In diesen Mikrokapseldispersionen können organische Lösemittel oder deren Gemische aus der Gruppe der N-Alkylfettsäureamide, N-Alkylactame, Fettsäureester, Cyclohexanone, Isophorone, Phthalsäureester und aromatischen Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden, wobei niederalkylsubstituierte Naphthalinderivate besonders geeignet sind.

[0089] Erfindungsgemäß geeignete, im Handel erhältliche Lösemittel sind beispielsweise Solvesso® 200 Solvesso® 150 und Solvesso® 100 (1), Butyldiglykolacetat, Shellsol® RA (2), Acetrel® 400 (3), Agsolex® 8 (4), Agsolex® 12 (5), Norpar® 13 (6), Norpar® 15 (7), Isopar® V (8), Exsol® D 100 (9), Shellsol® K (10) und Shellsol® R (11), welche sich wie folgt zusammensetzen:

(1) Aromatengemische; Hersteller: Exxon.

(2) Gemische alkylierter Benzole, Siedebereich 183–312°C, Hersteller: Shell.

[0090] (3) Hochsiedendes Aromatengemisch, Siedebereich: 332–355°C, Hersteller: Exxon.

(4) N-Octylpyrrolidon, Siedepunkt (0,3 mm Hg) 100°C, Hersteller: GAF.

(5) N-Dodecylpyrrolidon, Siedepunkt (0,3 mm Hg) 145°C, Hersteller: GAF.

(6) Aliphatische Kohlenwasserstoffe, Siedebereich: 228–243°C, Hersteller: Exxon.

(7) Aliphatische Kohlenwasserstoffe, Siedebereich: 252–272°C, Hersteller: Exxon.

[0091] (8) Aliphatische Kohlenwasserstoffe, Siedebereich: 278–305°C, Hersteller: Exxon.

(9) Aliphatische Kohlenwasserstoffe, Siedebereich: 233–263°C, Hersteller: Exxon.

(10) Aliphatische Kohlenwasserstoffe, Siedebereich: 192–254°C, Hersteller: Shell.

(11) Aliphatische Kohlenwasserstoffe, Siedebereich: 203–267°C, Hersteller: Shell.

[0090] Auch Mischungen dieser Lösemittel untereinander sind geeignet. Insbesondere sind Butyldiglykolacetat, Acetrel® 400, Agsolex® 8 und Agsolex® 12 gut verwendbar. Solvesso® 200 ist besonders bevorzugt.

[0091] In der wäßrigen Phase der erfindungsgemäßen Dispersionen sind oberflächenaktive Formulierungshilfsstoffe aus der Gruppe der Emulgatoren und Dispergatoren enthalten. Sie stammen aus einer Gruppe, welche z. B. die Stofffamilien der Polyvinylalkohole, der Polyalkylenoxide, der Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Naphthalinsulfonsäuren und/oder Phenolen, der Polyacrylate, der Copolymerer aus Maleinsäureanhydrid mit Alkylenalkylether, der Ligninsulfonate, und der Polyvinylpyrrolidone umfaßt. Diese Stoffe werden zu 0,2 bis 10 Gew.-%, bevorzugt zu 0,5 bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Dispersion eingesetzt.

[0092] Bei den Polyalkylenoxiden werden Blockcopolymerer bevorzugt, deren Molekülzentrum von einem Polypropylenoxiddblock, die Molekülperipherie dagegen von Polyethylenoxiddblöcken gebildet wird. Besonders bevorzugt werden dabei Stoffe, bei welchen der Polypropylenblock eine Molmasse von 2000–3000 aufweist, und die Polyethylenoxiddblöcke einen Anteil von 60 bis 80% an der gesamten Molmasse ausmachen. Ein solcher Stoff wird z. B. von der Firma BASF Wyandotte unter der Bezeichnung Pluronic® F87 vertrieben.

[0093] Weitere geeignete Dispergatoren sind Calcium-Ligninsulfonat, hochveredelt Natrium-Ligninsulfonat (z. B. Vanisperse® CB der Fa. Borregaard), Dispergiemittel S und Dispergiemittel SS der Fa. Clariant GmbH, Naphthalin-Sulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukt-Natriumsalz (z. B. Morwet® D 425 der Witco oder Tamol® NN 8906 der Fa. BASF), Natriumpolycarboxylat (z. B. Sopropan® T 36 der Fa. Rhodia GmbH).

[0094] Geeignete Polyvinylalkohole werden durch Teilverseifung von Polyvinylacetat hergestellt. Sie weisen einen Hydrolysegrad von 72 bis 99 Mol-% und eine Viskosität von 2 bis 18 cP (gemessen in 4%-iger wäßriger Lösung bei 20°C, entsprechend DIN 53 015) auf. Vorzugsweise verwendet man teilverseifte Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 83 bis 88 Mol-% und niedriger Viskosität, insbesondere von 3 bis 5 cP.

[0095] Die wäßrige Phase der Dispersionen enthält gegebenenfalls mindestens ein weiteres Formulierungshilfsmittel aus der Reihe der Netzmittel, der Frostschutzmittel, der Verdickungsmittel, der Konservierungsmittel und dichteerhöhenden Bestandteile.

- [0096] Als Netzmittel kommen beispielsweise Vertreter aus den Stoffgruppen der alkylierten Naphthalinsulfonsäuren, der N-Fettacyl-N-alkyltauride, der Fettacylamidoalkylbetaine, der Alkylpolyglycoside, der alpha-Olefinsulfonate, der Alkylbenzolsulfonate, der Ester, der Sulfobernsteinsäure, und der (ggf. durch Alkylenoxy-Gruppen modifizierten) Fettsäuresulfate in Frage. Der Anteil liegt hier zwischen 0 und 5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0 und 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformulierung. 5
- [0097] Geeignete Handelsprodukte sind beispielsweise Darvan Nr. 3, Vanisperse® CB, Hoe S1728 (Clariant GmbH), Luviskol K 30, Reserve C, Forianit® P, Sokalan® CP 10, Maranil A, Genapol PF 40, Genapol LRO, Tributylphenolpolyglykoether, wie die Sapogenat T-Marken (Clariant GmbH), Nonylphenolpolyglykoether, wie die Arkopal® N-Marken (Clariant GmbH) oder Tristyrylphenolpolyglykoether-Derivate. 10
- [0098] Als Konservierungsmittel können den wäßrigen Dispersionen folgende Mittel zugesetzt werden: Formaldehyd oder Hexahydrotriazinderivate wie z. B. Mergal® KM 200 der Firma Riedel de Haen oder Cobate® C der Firma Rhone Poulenc, Isothiazolinon-Derivate, wie z. B. Mergal® K9N der Firma Riedel de Haen oder Kathon® CG der Firma Rohm u. Haas, 1,2-Benzisothiazolin-2-one wie z. B. Nipacide® BIT 20 der Fa. Nipa Laboratorien GmbH oder Mergal® K10 der Firma Riedel de Haen oder 5-Brom-5-nitro-1,3-dioxan (Bronidox® LK der Fa. Henkel). Der Anteil dieser Konservierungsmittel beträgt maximal 2 Gew.-% bezogen auf die Gesamtformulierung. 15
- [0099] Geeignete Frostschutzmittel sind beispielsweise ein- oder mehrwertige Alkohole, Glykoether oder Harnstoff, insbesondere Calciumchlorid, Glycerin, Isopropanol, Propylenglykolmonomethylether, Di- oder Tripropylenglykolmonomethylether oder Cyclohexanol. Der Anteil dieser Frostschutzmittel beträgt maximal 20 Gew.-% bezogen auf die Gesamtdispersion. 20
- [0100] Verdickungsmittel können anorganischer oder organischer Natur sein; sie können auch kombiniert werden. Geeignet sind z. B. solche auf Aluminiumsilikat-, Xanthan-, Methylcellulose-, Polysaccharid-, Erdalkalisilikat-, Gelatine- und Polyvinylalkohol-Basis, wie beispielsweise Bentone® EW, Vegum®, Rodopol® 23 oder Kelzan® S. Ihr Anteil beträgt 0,3 Gew.-%, vorzugsweise 0–0,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtdispersion. 25
- [0101] Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mikrokapseldispersionen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man zunächst eine grobe Voremulsion aus organischer und wäßriger Phase (ohne Diamin) herstellt, und diese anschließend Scherkräften aussetzt, indem man sie vorzugsweise über ein kontinuierlich arbeitendes Mischorgan gibt, beispielsweise einen statischen Mischer, eine Zahnkolloidmühle oder ähnliches. Durch diesen Schritt erst entsteht die zur späteren Mikrokapselbildung nötige Feinteiligkeit der emulgierten Öltröpfchen. Zum Schluß wird, gegebenenfalls nach Zugabe eines Diamins, durch Polyreaktion im gesamten Stoffvolumen ausgehärtet. Alternativ wird auf die Zugabe der wasserlöslichen Polyamins verzichtet, und die fertige Emulsion wird über eine bestimmte Zeit bei einer geeigneten Temperatur gerührt, beispielsweise 6 h bei 70°C. 30
- [0102] Anstelle der Mikroverkapselung ist es zur Herstellung einer controlled-release-Kombination auch möglich, den Wirkstoff in eine organische Matrix wie beispielsweise Wachs einzubringen. Auch können anorganische Matrices verwendet werden, beispielsweise Silikate, Alumosilikate oder Aluminiumoxide bzw. Mineralien, die auf diesen vorgenannten Materialien basieren. Beim Einbinden in eine solche organische oder anorganische Matrix werden die agrochemischen Wirkstoffe physikalisch gebunden. 35
- [0103] Mögliche Freisetzungsmechanismen sind etwa der abiotische und/oder der biotische Abbau (Verwitterung), das Aufplatzen der Matrix oder der Kapselwände, oder das Herausdiffundieren bzw. Herauslösen des Wirkstoffs aus der Matrix bzw. den Kapseln. Das kann in Abhängigkeit von dem Kontakt mit Flüssigkeiten, wie beispielsweise Wasser, oder in Abhängigkeit von der Temperatur geschehen. 40
- [0104] Die Freisetzung der Hauptmenge des Wirkstoffs aus der Matrix bzw. den Mikrokapseln erfolgt im allgemeinen innerhalb der ersten 4 Wochen nach der Applikation, vorzugsweise innerhalb der ersten 7 Tage. 45
- [0105] Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls übliche Hilfsstoffe wie Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Träger- und Farbstoffe, Entschäumer, Adjuvants wie Mineral- oder Pflanzenöle und deren Derivate, Verdunstungshemmer und den pH-Wert und die Viskosität beeinflussende Mittel. 50
- [0106] Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel lassen sich durch übliche Verfahren herstellen, z. B. durch Vermischen der Komponenten mit Hilfe von Rührern, Schüttlern oder (statischen) Mixern. 55
- [0107] Eine bevorzugte Ausführungsvariante dieser Erfindung besteht darin, daß Formulierungen, die Verbindungen der Formel (I) enthalten, im Spritztank mit Tensiden B) und/oder deren Formulierungen gemischt werden. Die Verbindungen der Formel (I) lassen sich hierzu beispielsweise auf Basis von Kaolin als wasserdispergierbare Granulate formulieren, wobei der Gehalt an Verbindungen der Formel (I) in weiten Bereichen zwischen 0,01 und 99 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 80 Gew.-%, schwanken kann. Diese Formulierungen können neben den Verbindungen der Formel (I) weitere agrochemische Wirkstoffe, wie Safener enthalten, z. B. in einem Gehalt 0,1–50 Gew.-%, vorzugsweise 0,5–40 Gew.-%. Die Tenside B) können als Reinsubstanzen oder in formulierter Form, vorzugsweise als flüssiges Produkt wie wasserlösliche Konzentrate oder emulgierbare Konzentrate, zugesetzt werden. 60
- [0108] Fertigformulierungen können erhalten werden, indem z. B. emulgierbare Konzentrate oder Öldispersionen aus Verbindungen der Formel (I), Tensiden B) und weiteren Hilfsstoffen hergestellt werden. In den Fertigformulierungen kann der Gehalt an Verbindungen der Formel (I) in weiten Bereichen schwanken und beträgt im allgemeinen zwischen 0,01 und 99 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 60 Gew.-%. Der Gehalt an Tensiden B) kann ebenfalls in weiten Bereichen schwanken und beträgt im allgemeinen zwischen 1 und 80 Gew.-%, in der Regel zwischen 5 und 50 Gew.-%. Schließlich können die Fertigformulierungen auch weitere agrochemische Wirkstoffe wie Safener enthalten, z. B. in einem Gehalt von 0,01–60 Gew.-%, vorzugsweise 0,1–40 Gew.-%. 65
- [0109] Die Formulierungen können gegebenenfalls Hilfsstoffe wie Lösungsmittel enthalten, z. B. aromatische Lösungsmittel wie Xylole oder Aromatengemische aus der Solvesso®-Reihe wie Solvesso 100, Solvesso® 150 oder Solvesso 200 von Exxon; aliphatische oder isoparaffinische Lösemittel wie Produkte aus der Exxol®-D- bzw. Isopur®-Reihe von Exxon; Öle pflanzlicher, tierischer oder mineralischer Herkunft sowie deren Derivate, wie Rapsöle oder Rapsöl-methylester; Ester wie Butyl-Acetat; Ether wie Diethylether, THF oder Dioxan. Der Lösungsmittelgehalt beträgt bevorzugt

1-95 Gew.-%, besonders bevorzugt 5-80 Gew.-%. Weitere geeignete Hilfsstoffe sind z. B. Emulgatoren (bevorzugter Gehalt: 0,1-10 Gew.-%), Dispergatoren (bevorzugter Gehalt: 0,1-10 Gew.-%) und Verdicker (bevorzugter Gehalt: 0,1-5 Gew.-%), sowie gegebenenfalls Stabilisatoren wie Entschäumer, Mittel zur Abdriftreduktion, Dünger, z. B. Stickstoffhaltige Dünger, Wasserfänger, Säurefänger und Kristallisationsinhibitoren.

- 5 [0110] Der Einsatz der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel kann im Vor- oder im Nachauflaufverfahren erfolgen, vorzugsweise im Nachauflauf, z. B. durch Spritzung. Durch den Einsatz der Mischungen kann der zur Unkrautbekämpfung notwendige Präparateaufwand wesentlich reduziert werden.

- [0111] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Tenside B) werden in der Regel zusammen mit dem bzw. den Verbindungen A) oder unmittelbar hintereinander ausgebracht, vorzugsweise in Form einer Spritzbrühe, welche die Tenside B) und die Verbindungen A) in wirksamen Mengen und gegebenenfalls weitere übliche Hilfsmittel enthält. Die Spritzbrühe wird bevorzugt auf Basis von Wasser und/oder einem Öl, z. B. einem hochsiedenden Kohlenwasserstoff wie Kerosin oder Paraffin hergestellt. Dabei können die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel als Tankmischung oder über eine "Fertig-Formulierung" realisiert werden.

- 10 [0112] Das Gewichtsverhältnis von Verbindungen A) zu Tensid B) kann in einem weiten Bereich variieren und hängt z. B. von der Wirksamkeit des Herbizids. In der Regel ist es im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 5000, vorzugsweise 4 : 1 bis 1 : 2000.

- [0113] Die Aufwandmengen der Verbindung(en) der Formel (I) liegen im allgemeinen zwischen 10 und 2000 g AS/ha (AS = Aktivsubstanz, d. h. Aufwandmenge bezogen auf den aktiven Wirkstoff), bevorzugt zwischen 50 und 1000 g ai/ha. Die Aufwandmengen an Tensiden B) liegen im allgemeinen zwischen 1 und 5000 g Tensid/ha, bevorzugt werden 20 10 und 2000 g Tensid/ha, insbesondere 50-1000 g Tensid/ha.

- [0114] Die Konzentration der erfindungsgemäß zu verwendenden Tenside B) ist in einer Spritzbrühe in der Regel von 0,05 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 0,3 Gew.-% Tensid.

- [0115] Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel können als zusätzliche Komponente auch von Komponente A) verschiedene agrochemische Wirkstoffe wie Herbizide, Fungizide, Insektizide oder Safener enthalten.

- 25 [0116] Beispiele für in den erfindungsgemäßen herbiziden Mitteln enthaltene herbizide Wirkstoffe sind z. B. ALS-Inhibitoren (Acetolactat-Synthetase-Inhibitoren) oder von ALS-Inhibitoren verschiedene Herbizide, wie Herbizide aus der Gruppe der Carbamate, Thiocarbamate, Halogenacetanilide, substituierte Phenoxy-, Naphthoxy- und Phenoxyphenoxycarbonsäure-Derivate sowie Heteroaryloxyphenoxycarbonsäure-Derivate, wie Chinolyloxy-, Chinoxalyloxy-, Pyridyloxy-, Benzoxalyloxy- und Benzthiazolyloxyphenoxycarbonsäureester, Cyclohexandionabkömmlinge, Imidazolinone, Phosphor-haltige Herbizide, z. B. vom Glufosinate-Typ oder vom Glyphosate-Typ, Pyrimidinylloxy-pyridin-carbonsäure-Derivate, Pyrimidylloxy-benzoesäure-Derivate, Triazolo-pyrimidin-sulfonamid-Derivate sowie S-(N-Aryl-N-alkylcarbamoylmethyl)-dithiophosphorsäureester.

- [0117] Bevorzugte ALS-Inhibitoren entstammen aus der Reihe der Sulfonylharnstoffe und/oder ihrer Salze, z. B. Pyrimidin- oder Triazinylaminocarbonyl-[benzol-, pyridin-, pyrazol-, thiophen- und (alkylsulfonyl)-alkylamino-]-sulfamide. 35 Bevorzugt als Substituenten am Pyrimidinring oder Triazinring sind Alkoxy, Alkyl, Haloalkoxy, Haloalkyl, Halogen oder Dimethylamino, wobei alle Substituenten unabhängig voneinander kombinierbar sind. Bevorzugte Substituenten im Benzol-, Pyridin-, Pyrazol-, Thiophen- oder (Alkylsulfonyl)-alkylamino-Teil sind Alkyl, Alkoxy, Halogen, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Nitro, Alkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkoxyaminocarbonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxyalkyl, (Alkylsulfonyl)alkylamino. Solche 40 geeigneten Sulfonylharnstoffe sind beispielsweise

A1) Phenyl- und Benzylsulfonylharnstoffe und verwandte Verbindungen, z. B.

- 1-(2-Chlorphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Chlorsulfuron),
1-(2-Ethoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-chlor-6-methoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Chlorimuron-ethyl),
45 1-(2-Methoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Metsulfuron-methyl),
1-(2-Chlorethoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Triasulfuron),
1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)harnstoff (Sulfometuron-methyl),
1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3-methylharnstoff (Tribenuron-methyl),
50 1-(2-Methoxycarbonylbenzylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Bensulfuron-methyl),
1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-bis-(difluormethoxy)pyrimidin-2-yl)-harnstoff, (Primisulfuron-methyl),
3-(4-Ethyl-6-methoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo-[b]thiophen-7-sulfonyl)harnstoff (EP-A 0 796 83),
55 3-(4-Ethoxy-6-ethyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]-thiophen-7-sulfonyl)harnstoff (EP-A 0 079 683),
3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-methoxycarbonyl-5-jod-phenylsulfonyl)-harnstoff (Iodosulfuron-methyl und dessen Natriumsalz, WO 92/13845),
DPX-66037, Triflursulfuron-methyl (s. Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds - 1995, S. 853),
60 CGA-277476, (s. Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds - 1995, S. 79),
Methyl-2-[3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-4-methansulfon-amidomethyl-benzoat (Mesosulfuron-methyl, WO 95/10507),
N,N-Dimethyl-2-[3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-4-formylaminobenzamid (Foramsulfuron, WO 95/01344);

- 65 A2) Thienylsulfonylharnstoffe, z. B.

1-(2-Methoxycarbonylthiophen-3-yl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Thifensulfuron-methyl);

A3) Pyrazolylsulfonylharnstoffe, z. B.

1-(4-Ethoxycarbonyl-1-methylpyrazol-5-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Pyrazosulfuron-methyl);

Methyl-3-chlor-5-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-1-methyl-pyrazol-4-carboxylat (EP-A 0 282 613);

5-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl-carbamoylsulfamoyl)-1-(2-pyridyl)-pyrazol-4-carbonsäuremethylester (NC-330, s. Brighton Crop Prot. Conference 'Weeds' 1991, Vol. 1, S. 45 ff.),

DPX-A8947, Azimsulfuron, (s. Brighton Crop Prot. Conf. 'Weeds' 1995, S. 65);

A4) Sulfondiamid-Derivate, z. B.

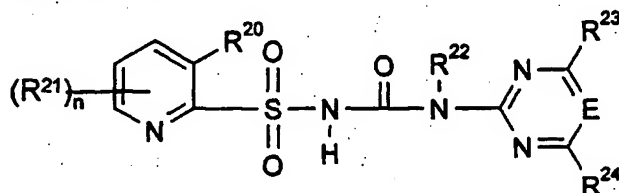
3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(N-methyl-N-methylsulfonylaminosulfonyl)-harnstoff (Amidosulfuron) und dessen Strukturanaloge (EP-A 0 131 258 und Z. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz, Sonderheft XII, 489-497 (1990));

A5) Pyridylsulfonylharnstoffe, z. B.

1-(3-N,N-Dimethylaminocarbonylpyridin-2-ylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Nicosulfuron), 1-(3-Ethylsulfonylpyridin-2-ylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Rimsulfuron),

2-[3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-6-trifluormethyl-3-pyridincarbonsäuremethylester, Natrium-salz (DPX-KE 459, Flupyrsulfuron, s. Brighton Crop Prot. Conf. Weeds, 1995, S. 49),

Pyridylsulfonylharnstoffe, wie sie z. B. in DE-A 40 00 503 und DE-A 40 30 577 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel



worin

E CH oder N, vorzugsweise CH,

R²⁰ Jod oder NR²⁵R²⁶

R²¹ Wasserstoff, Halogen, Cyano, (C₁-C₃)-Alkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy, (C₁-C₃)-Halogenalkyl, (C₁-C₃)-Halogenalkoxy, (C₁-C₃)-Alkylthio, (C₁-C₃)-Alkoxy-(C₁-C₃)-alkyl, (C₁-C₃)-Alkoxy-carbonyl, Mono- oder Di-((C₁-C₃)-alkyl)-amino, (C₁-C₃)-Alkylsulfinyl oder -sulfonyl, SO₂-NR²⁷R²⁸ oder CO-NR²⁷R²⁸, insbesondere Wasserstoff,

R²⁵, R²⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₃)-Alkyl, (C₁-C₃)-Alkenyl, (C₁-C₃)-Alkinyl oder zusammen - (CH₂)₄-, -(CH₂)₅- oder -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-,

n 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0 oder 1 ist,

R²² Wasserstoff oder CH₃,

R²³ Halogen, (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy, (C₁-C₂)-Halogenalkyl, insbesondere CF₃, (C₁-C₂)-Halogenalkoxy, vorzugsweise OCHF₂ oder OCH₂CF₃,

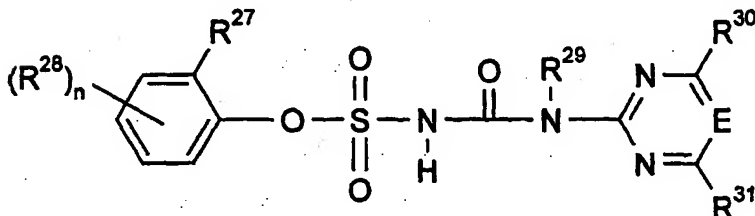
R²⁴ (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Halogenalkoxy, vorzugsweise OCHF₂, oder (C₁-C₂)-Alkoxy,

R²⁵ (C₁-C₄)-Alkyl,

R²⁶ (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl oder

R²⁵ und R²⁶ gemeinsam eine Kette der Formel -(CH₂)₃SO₂- oder -(CH₂)₄SO₂- bedeuten, z. B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(3-N-methylsulfonyl-N-methylaminopyridin-2-yl)-sulfonylharnstoff, oder deren Salze;

A6) Alkoxyphenoxysulfonylharnstoffe, wie sie z. B. in EP-A 0 342 569 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel



worin

E CH oder N, vorzugsweise CH,

R²⁷ Ethoxy, Propoxy oder Isopropoxy,

R²⁸ Halogen, NO₂, CF₃, CN, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio oder (C₁-C₃)-Alkoxy-carbonyl, vorzugsweise in 6-Position am Phenylring,

n 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0 oder 1,

R²⁹ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₃-C₄)-Alkenyl,

R³⁰, R³¹ unabhängig voneinander Halogen, (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy, (C₁-C₂)-Halogenalkyl, (C₁-C₂)-Halogenalkoxy oder (C₁-C₂)-Alkoxy-(C₁-C₂)-alkyl, vorzugsweise OCH₃ oder CH₃, bedeuten, z. B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(2-ethoxyphenoxy)-sulfonylharnstoff, oder deren Salze;

A7) Imidazolylsulfonylharnstoffe, z. B.

MON 37500, Sulfosulfuron (s. Brighton Crop Prot. Conf. 'Weeds', 1995, S. 57), und andere verwandte Sulfonylharnstoff-Derivate und Mischungen daraus;

Typische Vertreter dieser Wirkstoffe sind unter anderem die nachfolgend aufgeführten Verbindungen: Amidosulfuron, Azimsulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-Ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Cyclosulfamuron, Ethamsulfuronmethyl, Ethoxysulfuron, Flazasulfuron, Flupyralsulfuron-Methyl-Natrium, Halosulfuron-Methyl, Imazosulfuron, Metsulfuron-Methyl, Nicosulfuron, Oxasulfuron, Primisulfuron-Methyl, Prosulfuron, Pyrazosulfuron-Ethyl, Rimsulfuron, Sulfometuron-Methyl, Sulfosulfuron, Thifensulfuron-Methyl, Triasulfuron, Tribenuron-Methyl, Triflursulfuron-Methyl, Iodosulfuron-Methyl und dessen Natriumsalz (WO 92/13845), Mesosulfuron-Methyl und dessen Natriumsalz (Agrow Nr. 347, 3. März 2000, Seite 22 (PJB Publications Ltd. 2000)) und Foramsulfuron und dessen Natriumsalz (Agrow Nr. 338, 15. Oktober 1999, Seite 26 (PJB Publications Ltd. 2000)).

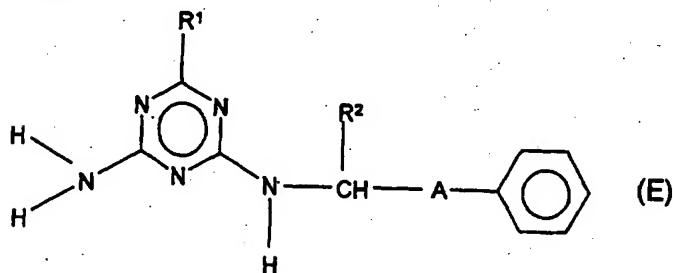
- 10 [0118] Die vorstehend aufgeführten Wirkstoffe sind z. B. bekannt aus C. D. S. Tomlin, "The Pesticide Manual", 12. Auflage (1999), The British Crop Protection Council oder den nach den einzelnen Wirkstoffen aufgeführten Literaturstellen.

- [0119] Bei den in den erfindungsgemäßen herbiziden Mitteln enthaltenen von ALS-Inhibitoren verschiedenen herbiziden Wirkstoffen handelt es sich z. B. Herbizide aus der Gruppe der Carbamate, Thiocarbamate, Halogenacetanilide, substituierte Phenoxy-, Naphthoxy- und Phenoxyphenoxycarbonsäure-Derivate sowie Heteroaryloxyphenoxycarbonsäure-Derivate, wie Chinolyloxy-, Chinoxalyloxy-, Pyridyloxy-, Benzoxazolyloxy- und Benzthiazolyloxyphenoxycarbonsäureester, Cyclohexandionabkömmlinge, Imidazolinone, Phosphor-haltige Herbizide, z. B. vom Glufosinate-Typ oder vom Glyphosate-Typ, Pyrimidinylpyridincarbonsäure-Derivate, Pyrimidyloxy-benzoesäure-Derivate, Triazolopyrimidin-sulfonamid-Derivate sowie S-(N-Aryl-N-alkylcarbamoylmethyl)-dithiophosphorsäureester. Bevorzugt sind dabei Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxyphenoxycarbonsäureester und -salze, Imidazolinone sowie Herbizide wie Bentazon, Cyanazin, Atrazin, Dicamba oder Hydroxybenzonitrile wie Bromoxynil und Ioxynil und andere Blattherbizide.

[0120] Geeignete von ALS-Inhibitoren verschiedene herbizide Wirkstoffe a), die in den erfindungsgemäßen herbiziden Mitteln als Komponente a) enthalten sein können, sind beispielsweise:

- 25 B) Herbizide vom Typ der Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxyphenoxycarbonsäure-Derivate, wie
 B1) Phenoxyphenoxy- und Benzyloxyphenoxycarbonsäure-Derivate, z. B. 2-(4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (Diclofop-methyl),
 2-(4-(4-Brom-2-chlorphenoxy)phenoxy)propionsäuremethylester (DE-A 26 01 548),
 2-(4-(4-Brom-2-fluorphenoxy)phenoxy)propionsäuremethylester (US-A 4,808,750),
 2-(4-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)phenoxy)propionsäuremethylester (DE-A 24 33 067),
 2-(4-(2-Fluor-4-trifluormethylphenoxy)phenoxy)propionsäuremethylester (US-A 4,808,750),
 2-(4-(2,4-Dichlorbenzyl)phenoxy)propionsäuremethylester (DE-A 24 17 487),
 4-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)phenoxy)pent-2-en-säureethylester,
 2-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)phenoxy)propionsäuremethylester (DE-A 24 33 067);
 B2) "Einkernige" Heteroaryloxyphenoxy-alkancarbonsäure-Derivate, z. B.
 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)phenoxy)propionsäureethylester (EP-A 0 002 925),
 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)phenoxy)propionsäurepropargylester (EP-A 0 003 114),
 2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)phenoxy)propionsäuremethylester (EP-A 0 003 890),
 2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)phenoxy)propionsäureethylester (EP-A 0 003 890),
 2-(4-(5-Chlor-3-fluor-2-pyridyloxy)phenoxy)propionsäurepropargylester (EP-A 0 191 736),
 2-(4-(5-Trifluormethyl-2-pyridyloxy)phenoxy)propionsäurebutylester (Fluazifop-butyl);
 B3) "Zweikernige" Heteroaryloxyphenoxy-alkancarbonsäure-Derivate, z. B.
 2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)phenoxy)propionsäuremethylester und -ethylester (Quizalofopmethyl und Quizalofopethyl),
 2-(4-(6-Fluor-2-chinoxalyloxy)phenoxy)propionsäuremethylester (s. J. Pest. Sci. Vol. 10, 61 (1985)),
 2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)phenoxy)propionsäure-2-isopropylidenaminooxyethylester (Proaquizafop),
 2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)phenoxy)propionsäureethylester (Fenoxapropethyl), dessen D(+) Isomer (Fenoxaprop-P-ethyl) und 2-(4-(6-Chlorbenzthiazol-2-yloxy)phenoxy)propionsäureethylester (DE-A 26 40 730),
 2-(4-(6-Chlorchinoxalyloxy)phenoxy)propionsäure-tetrahydro-2-furylmethylester (EP-A 0 323 727);
 C) Chloracetanilide, z. B.
 N-Methoxymethyl-2,6-diethyl-chloracetanilid (Alachlor),
 N-(3-Methoxyprop-2-yl)-2-methyl-6-ethyl-chloracetanilid (Metolachlor),
 N-(3-Methyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl-methyl)-chloroessigsäure-2,6-dimethylanilid,
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(1-pyrazolylmethyl)-chloroessigsäureamid (Metazachlor);
 D) Thiocarbamate, z. B.
 S-Ethyl-N,N-dipropylthiocarbamat (EPTC),
 S-Ethyl-N,N-diisobutylthiocarbamat (Butylate);
 E) Cyclohexandionoxime, z. B.
 3-(1-Allyloxyiminobutyl)-4-hydroxy-6,6-dimethyl-2-oxocyclohex-3-encarbonsäuremethylester, (Alloxydim),
 2-(1-Ethoxyiminobutyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Sethoxydim),
 2-(1-Ethoxyiminobutyl)-5-(2-phenylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Cloproxydim),
 2-(1-(3-Chlorallyloxy)iminobutyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on,
 2-(1-(3-Chlorallyloxy)iminopropyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Clethodim),
 2-(1-Ethoxyiminobutyl)-3-hydroxy-5-(thian-3-yl)-cyclohex-2-enon (Cycloxydim),
 2-(1-Ethoxyiminopropyl)-5-(2,4,6-trimethylphenyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Tralkoxydim);
 F) Imidazolinone, z. B.

- 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-5-methylbenzoesäure-methylester und 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-4-methylbenzoesäure (Imazamethabenz),
 5-Ethyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazethapyr),
 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-chinolin-3-carbonsäure (Imazaquin),
 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazapyr),
 5-Methyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazethamethapyr);
 G) Triazolopyrimidinsulfonamid-Derivate, z. B.
 N-(2,6-Difluorphenyl)-7-methyl-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-sulfonamid (Flumetsulam),
 N-(2,6-Dichlor-3-methylphenyl)-5,7-dimethoxy-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-sulfonamid,
 N-(2,6-Difluorphenyl)-7-fluor-5-methoxy-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-sulfonamid,
 N-(2,6-Dichlor-3-methylphenyl)-7-chlor-5-methoxy-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-sulfonamid,
 N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl)-5,7-dimethyl-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-sulfonamid (EP-A 0 343 752, US-A 4,988,812);
 H) Benzoylcyclohexandione, z. B.
 2-(2-Chlor-4-methylsulfonylbenzoyl)-cyclohexan-1,3-dion (SC-0051, EP-A 0 137 963), 2-(2-Nitrobenzoyl)-4,4-dimethyl-cyclohexan-1,3-dion (EP-A 0 274 634),
 2-(2-Nitro-3-methylsulfonylbenzoyl)-4,4-dimethylcyclohexan-1,3-dion (WO 91/13548);
 I) Pyrimidinyloxy-pyridincarbonsäure- bzw. Pyrimidinyloxybenzoesäure-Derivate, z. B.
 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy-pyridin-2-carbonsäurebenzyl-ester (EP-A 0 249 707),
 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy-pyridin-2-carbonsäuremethylester (EP-A 0 249 707),
 2,6-Bis[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy]-benzoesäure (EP-A 0 321 846),
 2,6-Bis[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy]-benzoesäure-1-(ethoxycarbonyl-oxyethyl)-ester (EP-A 0 472 113);
 J) S-(N-Aryl-N-alkylcarbamoylmethyl)-dithiophosphonsäureester, wie S-[N-(4-Chlorphenyl)-N-isopropyl-carbamoylmethyl]-O,O-dimethyl-dithiophosphat (Anilophos),
 K) Alkylazine, z. B. wie beschrieben in WO-A 97/08156, WO-A-97/31904, DE-A-198 26 670, WO-A-98/15536, WO-A-81/5537, WO-A-98/15538, WO-A-98/15539 sowie auch DE-A-198 28 519, WO-A-98/34925, WO-A-98/42684, WO-A-99/18100, WO-A-99/19309, WO-A-99/37627 und WO-A-99/65882, vorzugsweise solche der Formel (E)



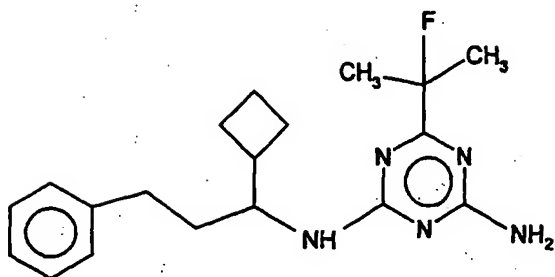
worin

R¹ (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₁-C₄)-Haloalkyl;
 R² (C₁-C₄)-Alkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl oder (C₃-C₆)-Cycloalkyl-(C₁-C₄)-Alkyl und
 A -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-, -O-, -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH₂-CH₂-O-
 bedeuten, besonders bevorzugt solche der Formel E1-E7

5

10

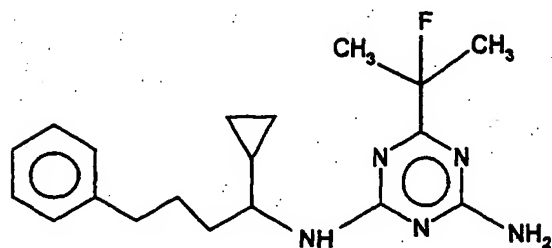
(E1)



15

20

(E2)

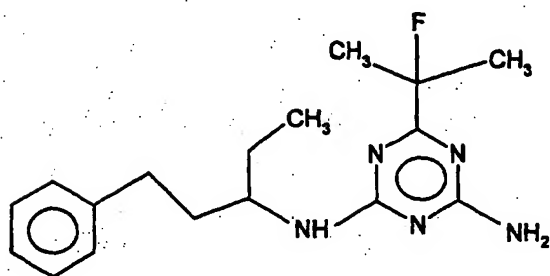


25

30

35

(E3)



40

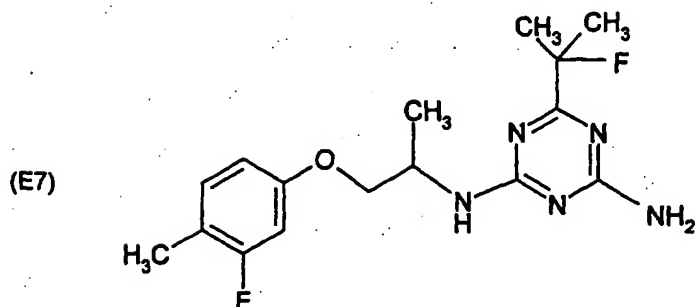
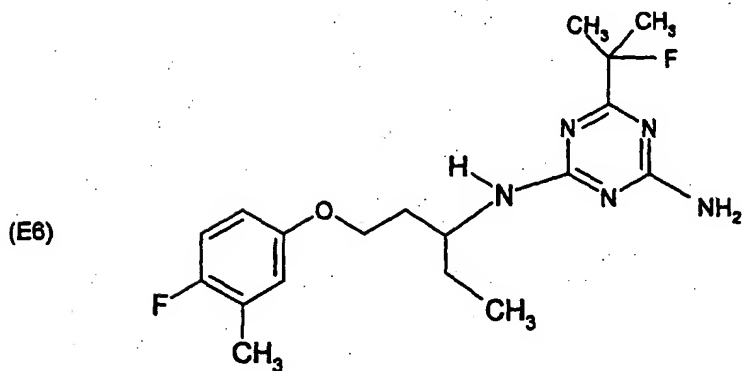
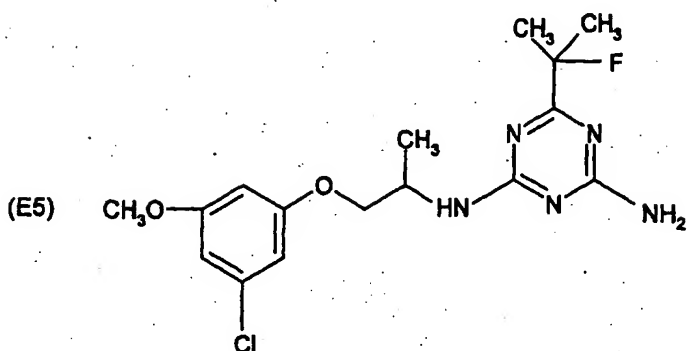
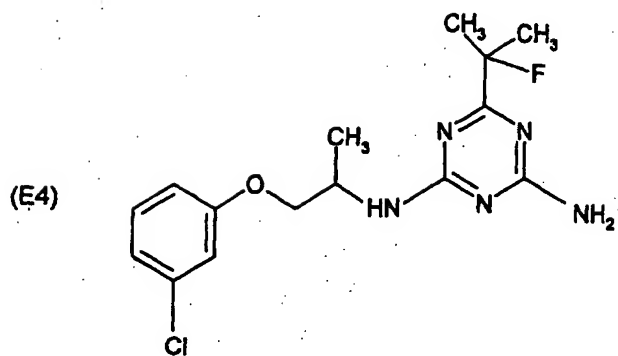
45

50

55

60

65



L) Phosphor-haltige Herbizide, z. B. vom Glufosinate-Typ wie Glufosinate im engeren Sinne, d. h. D,L-2-Amino-4-[hydroxy(methyl)phosphinyl]-butansäure, Glufosinate-monoammoniumsalz, L-Glufosinate, L- oder (2S)-2-Amino-4-[hydroxy(methyl)phosphinyl]-butansäure, L-Glufosinate-monoammoniumsalz oder Bialaphos (oder Bialanfos), d. h. L-2-Amino-4-[hydroxy(methyl)phosphinyl]-butanoyl-L-alanyl-L-alanin, insbesondere dessen Natriumsalz, oder vom Glyphosate-Typ wie Glyphosate, d. h. N-(Phosphonomethyl)-glycin, Glyphosate-monoisopropyl-

lammoniumsalz, Glyphosate-natriumsalz, oder Sulfosate, d. h. N-(Phosphonomethyl)-glycin-trimesiumsalz = N-(Phosphonomethyl)-glycin-trimethylsulfoxoniumsalz.

- [0121] Die Herbizide der Gruppen B bis L sind beispielsweise aus den oben jeweils genannten Schriften und aus "The Pesticide Manual", 12. Auflage, 1999, The British Crop Protection Council, "Agricultural Chemicals Book II - Herbicides -", by W. T. Thompson, Thompson Publications, Fresno CA, USA 1990 und "Farm Chemicals Handbook '90", Meister Publishing Company, Willoughby OH, USA, 1990, bekannt.
- [0122] Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel, weisen eine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schadpflanzen auf. Auch schwer bekämpfbare perennierende Unkräuter, die aus Rhizomen, Wurzelstöcken oder anderen Dauerorganen austreiben, werden gut erfaßt. Dabei ist es gleichgültig, ob die Substanzen im Vorsaats-, Voraufbau- oder Nachaufbauverfahren ausgebracht werden. Im einzelnen seien beispielhaft einige Vertreter der mono- und dikotylen Unkrautflora genannt, die durch die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel kontrolliert werden können, ohne daß durch die Nennung eine Beschränkung auf bestimmte Arten erfolgen soll.
- [0123] Auf der Seite der monokotylen Unkrautarten werden z. B. Avena, Lolium, Alopecurus, Phalaris, Echinochloa, Digitaria, Setaria sowie Cyperusarten aus der annuellen Gruppe und auf seiten der perennierenden Spezies Agropyron, Cynodon, Imperata sowie Sorghum und auch ausdauernde Cyperusarten gut erfaßt.
- [0124] Bei dikotylen Unkrautarten erstreckt sich das Wirkungsspektrum auf Arten wie z. B. Galium, Viola, Veronica, Lamium, Stellaria, Amaranthus, Sinapis, Ipomoea, Matricaria, Abutilon und Sida auf der annuellen Seite sowie Convolvulus, Cirsium, Rumex und Artemisia bei den perennierenden Unkräutern.
- [0125] Unter den spezifischen Kulturbedingungen im Reis vorkommende Schadpflanzen wie z. B. Echinochloa, Sagittaria, Alisma, Eleocharis, Scirpus und Cyperus werden von den erfindungsgemäßen Mitteln ebenfalls hervorragend bekämpft.
- [0126] Werden die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel vor dem Keimen auf die Erdoberfläche appliziert, so wird entweder das Auflaufen der Unkrautkeimlinge vollständig verhindert oder die Unkräuter wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach Ablauf von drei bis vier Wochen vollkommen ab.
- [0127] Bei Applikation der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel auf die grünen Pflanzenteile im Nachaufbauverfahren tritt ebenfalls sehr rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstop ein und die Unkrautpflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt vorhandenen Wachstumsstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit ganz ab, so daß auf diese Weise eine für die Kulturpflanzen schädliche Unkrautkonkurrenz sehr früh und nachhaltig beseitigt wird.
- [0128] Obgleich die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel eine ausgezeichnete herbizide Aktivität gegenüber mono- und dikotylen Unkräutern aufweisen, insbesondere gegenüber dikotylen Unkräutern, werden Kulturpflanzen wirtschaftlich bedeutender Kulturen z. B. zweikeimblättriger Kulturen wie Soja, Baumwolle, Raps, Zuckerrüben, insbesondere Soja, oder Gramineen-Kulturen wie Weizen, Gerste, Roggen, Reis oder Mais, nur unwesentlich oder gar nicht geschädigt. Die vorliegenden Verbindungen eignen sich aus diesen Gründen sehr gut zur selektiven Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs in landwirtschaftlichen Nutzpflanzungen oder in Zierpflanzungen.
- [0129] Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel hervorragende wachstumsregulatorische Eigenschaften bei Kulturpflanzen auf. Sie greifen regulierend in den pflanzeigenen Stoffwechsel ein und können damit zur gezielten Beeinflussung von Pflanzeninhaltsstoffen und zur Ernteerleichterung wie z. B. durch Auslösen von Desikation und Wuchsstauchung eingesetzt werden. Desweiteren eignen sie sich auch zur generellen Steuerung und Hemmung von unerwünschtem vegetativen Wachstum, ohne dabei die Pflanzen abzutöten. Eine Hemmung des vegetativen Wachstums spielt bei vielen mono- und dikotylen Kulturen eine große Rolle, da das Lagern hierdurch verringert oder völlig verhindert werden kann.
- [0130] Aufgrund ihrer herbiziden und pflanzenwachstumsregulatorischen Eigenschaften können die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel auch zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Kulturen vor bekannten oder noch zu entwickelnden gentechnisch veränderten Pflanzen eingesetzt werden. Die transgenen Pflanzen zeichnen sich in der Regel durch besondere vorteilhafte Eigenschaften aus, beispielsweise durch Resistenzen gegenüber bestimmten Pestiziden, vor allem bestimmten Herbiziden, Resistenzen gegenüber Pflanzenkrankheiten oder Erregern von Pflanzenkrankheiten wie bestimmten Insekten oder Mikroorganismen wie Pilzen, Bakterien oder Viren. Andere besondere Eigenschaften betreffen z. B. das Erntegut hinsichtlich Menge, Qualität, Lagerfähigkeit, Zusammensetzung und spezieller Inhaltsstoffe. So sind transgene Pflanzen mit erhöhtem Stärkegehalt oder veränderter Qualität der Stärke oder solche mit anderer Fettsäurezusammensetzung des Ernteguts bekannt.
- [0131] Bevorzugt ist die Anwendung der erfindungsgemäßen Mittel in wirtschaftlich bedeutenden transgenen Kulturen von Nutz- und Zierpflanzen, z. B. von Getreide wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Hirse, Reis, Maniok und Mais oder auch Kulturen von Zuckerrübe, Baumwolle, Soja, Raps, Kartoffel, Tomate, Erbse und anderen Gemüsesorten. Vorzugsweise können die erfindungsgemäßen Mittel als Herbizide in Nutzpflanzenkulturen eingesetzt werden, welche gegenüber den phytotoxischen Wirkungen der Herbizide resistent sind bzw. gentechnisch resistent gemacht worden sind.
- [0132] Bei der Anwendung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel in transgenen Kulturen treten neben den in anderen Kulturen zu beobachtenden Wirkungen gegenüber Schadpflanzen oftmals Wirkungen auf, die für die Applikation in der jeweiligen transgenen Kultur spezifisch sind, beispielsweise ein verändertes oder speziell erweitertes Unkrautspektrum, das bekämpft werden kann, veränderte Aufwandmengen, die für die Applikation eingesetzt werden können, vorzugsweise gute Kombinierbarkeit mit den Herbiziden, gegenüber denen die transgene Kultur resistent ist, sowie Beeinflussung von Wuchs und Ertrag der transgenen Kulturpflanzen.
- [0133] Gegenstand der Erfindung ist somit auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Mittel als Herbizide zur Bekämpfung von Schadpflanzen, vorzugsweise in Pflanzenkulturen, wobei die Pflanzenkulturen auch transgene Pflanzenkulturen sein können, wie z. B. Bromoxynil-tolerante Baumwolle.

[0134] Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel können auch nicht-selektiv zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses eingesetzt werden, z. B. an Wegrändern, Plätzen, Industrieanlagen oder Eisenbahnanlagen.

[0135] Aufgrund der relativ geringen Aufwandmenge der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel ist deren Verträglichkeit in aller Regel schon sehr gut. Insbesondere wird durch die erfindungsgemäßen Kombinationen eine Senkung der absoluten Aufwandmenge erreicht, verglichen mit der Einzelanwendung eines herbiziden Wirkstoffs.

[0136] Um die Verträglichkeit und/oder Selektivität der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel gewünschtenfalls noch zu steigern kann es von Vorteil sein, diese gemeinsam in Mischung oder zeitlich – getrennt nacheinander zusammen mit Safenern oder Antidots anzuwenden.

[0137] Als Safener oder Antidots für die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel in Frage kommende Verbindungen sind z. B. aus EP-A-333 131 (ZA-89/1960), EP-A-269 806 (US-A-4,891,057), EP-A-346 620 (AU-A-89/34951) und den internationalen Patentanmeldungen PCT/EP 90/01966 (WO-91108202) und PCT/EP 90102020 (WO-911078474) und dort zitierter Literatur bekannt oder können nach den dort beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Weitere geeignete Safener kennt man aus EP-A-94 349 (US-A-4,902,304), EP-A-191 736 (US-A-4,881,966) und EP-A-0 492 366 und der dort zitierten Literatur.

[0138] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die herbiziden Mittel der vorliegenden Erfindung daher einen zusätzlichen Gehalt an C) einer oder mehrerer Verbindungen, die als Safener oder Antidots wirken.

[0139] Bevorzugte Antidots oder Safener oder Gruppen von Verbindungen die sich als Safener oder Antidots in den erfindungsgemäßen herbiziden Mitteln eignen sind unter anderem:

a) Verbindungen vom Typ der Dichlorphenylpyrazolin-3-carbonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(ethoxycarbonyl)-5-methyl-2-pyrazolin-3-carbonsäureethylester (Mefenpyr-diethyl, Verbindung C1-1) und verwandte Verbindungen, wie sie in der internationalen Anmeldung WO 91/07874 (PCT/EP 90102020) beschrieben sind;

b) Derivate der Dichlorphenylpyrazolcarbonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (Verbindung C1-2), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-isopropyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (Verbindung C1-3), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(1,1-dimethyl-ethyl)pyrazol-3-carbonsäureethylester (Verbindung C1-4), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-phenyl pyrazol-3-carbonsäureethylester (Verbindung C1-5) und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-0 333 131 und EP-A-0 269 806 beschrieben sind;

c) Verbindungen vom Typ der Triazolcarbonsäuren, vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-trichlormethyl-(1H)-1,2,4-triazol-3-carbonsäureethylester (Verbindung C1-6, Fenchlorazol-ethyl) und verwandte Verbindungen (siehe EP-A-0 174 562 und EP-A-0 346 620);

d) Verbindungen vom Typ der Dichlorbenzyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure, Verbindungen vom Typ der 5-Benzyl- oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie 5-(2,4-Dichlorbenzyl)-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (Verbindung C1-7) oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (Verbindung C1-8) und verwandte Verbindungen wie sie in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08202 (PCT/EP 90/01966) beschrieben sind;

e) Verbindungen vom Typ der 8-Chinolinoxessigsäure, vorzugsweise Verbindungen wie (5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-(1-methyl-hex-1-yl)-ester (Cloquintocet-mexyl, C2-1), (5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-(1,3-dimethyl-but-1-yl)-ester (C2-2), (5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-4-allyl-oxy-butylester (C2-3), (5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-1-allyl-oxy-prop-2-ylester (C2-4), (5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäureethylester (C2-5), (5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäuremethylester (C2-6), (5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäureallylester (C2-7), (5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-2-(2-propylen-iminoxy)-1-ethylester (C2-8), (5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-2-oxo-prop-1-ylester (C2-9) und verwandte Verbindungen wie sie in EP-A-0 086 750, EP-A-0 094 349 und EP-A-0 191 736 oder EP-A-0 492 366 beschrieben sind;

f) Verbindungen vom Typ der (5-Chlor-8-chinolinox)-malonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie (5-Chlor-8-chinolinox)-malonsäurediethylester, (5-Chlor-8-chinolinox)-malonsäurediallylester, (5-Chlor-8-chinolinox)-malonsäuremethylethylester und verwandte Verbindungen wie sie in der deutschen Patentanmeldung EP-A-0 582 198 beschrieben und vorgeschlagen worden sind;

g) Wirkstoffe vom Typ der Phenoxyessig- bzw. -propionsäurederivate bzw. der aromatischen Carbonsäuren, wie z. B. 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure(ester) (2,4-D), 4-Chlor-2-methyl-phenoxy-propionester (Mecoprop), MCPA oder 3,6-Dichlor-2-methoxy-benzoesäure(ester) (Dicamba);

h) Verbindungen vom Typ der 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure, vorzugsweise 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (Isoxadifenethyl, C3-1);

i) Verbindungen, die als Safener z. B. für Reis bekannt sind wie Fenclorim (= 4,6-Dichlor-2-phenylpyrimidin, Pesticide Manual, 12. Auflage, 1999, S. 386/387), Dimepiperate (= Piperidin-1-thiocarbonsäure-S-1-methyl-1-phenylethylester, Pesticide Manual, 12. Auflage, 1999, S. 302/303), Daimuron (= 1-(1-Methyl-1-phenylethyl)-3-p-tolyl-harnstoff, Pesticide Manual, 12. Auflage, 1999, S. 247), Cumyluron (= 3-(2-Chlorphenylmethyl)-1-(1-methyl-1-phenyl-ethyl)-harnstoff, JP-A-60/087254), Methoxyphenon (= 3,3'-Dimethyl-4-methoxy-benzophenon, CSB (= 1-Brom-4-(chloromethylsulfonyl)-benzol, CAS-Reg. Nr. 54091-06-4).

Die genannten Verbindungen sind außerdem zumindest teilweise in der EP-A-0 640 587 beschrieben, auf die hiermit zu Offenbarungszwecken Bezug genommen wird.

j) Eine weitere wichtige Gruppe von als Safenern und Antidoten geeignete Verbindungen ist aus der WO 95107897 bekannt.

[0140] Die Safener (Antidote) der vorstehenden Gruppen a) bis j) reduzieren oder unterbinden phytotoxische Effekte, die beim Einsatz der herbiziden Mittel gemäß der Erfindung in Nutzpflanzenkulturen auftreten können, ohne die Wirksamkeit der Herbizide gegen Schadpflanzen zu beeinträchtigen. Hierdurch kann das Einsatzgebiet der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel erheblich erweitert werden und insbesondere ist durch die Verwendung von Safenern der Einsatz von Kombinationen möglich, die bislang nur beschränkt oder mit nicht ausreichendem Erfolg eingesetzt werden konnten, d. h. von Kombinationen, die ohne Safener in niedrigen Dosierungen mit wenig Breitenwirkung zu nicht ausreichender Kontrolle der Schadpflanzen führten.

[0141] Die herbiziden Mittel gemäß der Erfindung und die erwähnten Safener können zusammen (als fertige Formulierung oder im Tankmisch-Verfahren) oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander ausgebracht werden. Das Gewichtsverhältnis Safener : Herbizid (Verbindung(en) der Formel (I) und/oder ihre Salze) kann innerhalb weiter Grenzen variieren und liegt vorzugsweise im Bereich von 1 : 100 bis 100 : 1, insbesondere von 1 : 10 bis 10 : 1. Die jeweils optimalen Mengen an Herbizid(en) und Safener(n) sind üblicherweise vom Typ des herbiziden Mittels und/oder vom verwendeten Safener sowie von der Art des zu behandelnden Pflanzenbestandes abhängig.

[0142] Die Safener vom Typ C) können je nach ihren Eigenschaften zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung der Samen) verwendet werden oder vor der Saat in die Saatzfurchen eingebracht oder zusammen mit der Herbizidmischung vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen angewendet werden.

[0143] Voraufaufbehandlung schließt sowohl die Behandlung der Anbaufläche vor der Aussaat als auch die Behandlung der angesäten, aber noch nicht bewachsenen Anbauflächen ein. Bevorzugt ist die gemeinsame Anwendung mit der Herbizidmischung. Hierzu können Tankmischungen oder Fertigformulierungen eingesetzt werden.

[0144] Die benötigten Aufwandmengen der Safener können je nach Indikation und verwendetem Herbizid innerhalb weiter Grenzen schwanken und liegen in der Regel im Bereich von 0,001 bis 1 kg, vorzugsweise 0,005 bis 0,2 kg Wirkstoff je Hektar.

[0145] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen, vorzugsweise in Pflanzenkulturen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine herbizid wirksame Menge des erfindungsgemäßen herbiziden Mittels auf die Pflanzen, Pflanzenteile, Pflanzensamen oder die Anbaufläche ausgebracht wird.

[0146] Eine bevorzugte Verfahrensvariante ist die Ausbringung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel in Form von Tankmischungen, wobei die Einzelkomponenten, z. B. in Form von Formulierungen, gemeinsam im Tank mit Wasser oder einem Öl gemischt werden und die erhaltene Spritzbrühe ausgebracht wird. Da die Kulturpflanzenverträglichkeit der erfindungsgemäßen Kombinationen bei gleichzeitig sehr hoher Kontrolle der Schadpflanzen ausgesprochen gut ist, können diese als selektiv angesehen werden. In bevorzugter Verfahrensabwandlung werden herbizide Mittel daher zur selektiven Bekämpfung unerwünschter Pflanzen eingesetzt. Die Ausbringung der herbiziden Mittel kann in üblicher Weise erfolgen, zum Beispiel mit Wasser und/oder Öl als Träger in Spritzbrühmengen von etwa 0,5–4000, vorzugsweise 100 bis 1000 Liter/ha. Eine Anwendung der Mittel im sog. Low-Volume- und Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) ist ebenso möglich wie ihre Applikation in Form von Granulaten und Mikrogranulaten.

[0147] Eine bevorzugte Verwendung betrifft den Einsatz von herbiziden Mitteln, die Gehalte von A)- und B)-Komponenten in einer synergistisch wirksamen Menge aufweisen. Zur Erfindung gehören auch Mischungen von einem oder mehreren Kombinationspartnern A), vorzugsweise A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7 und/oder A8 und einem oder mehreren Kombinationspartnern B), gegebenenfalls in Kombination mit einem oder mehreren Safenern C).

[0148] Als bevorzugte Beispiele für die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel seien folgende Kombinationen von A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7 und/oder A8 mit Tensiden B) genannt, ohne daß dadurch eine Einschränkung auf die explizit genannten Kombinationen erfolgen soll:

- A1 in Kombination mit einem der Tenside aus der Gruppe B1 bis B65 (siehe Tabelle 1)
- A2 in Kombination mit einem der Tenside aus der Gruppe B1 bis B65 (siehe Tabelle 1)
- A3 in Kombination mit einem der Tenside aus der Gruppe B1 bis B65 (siehe Tabelle 1)
- A4 in Kombination mit einem der Tenside aus der Gruppe B1 bis B65 (siehe Tabelle 1)
- A5 in Kombination mit einem der Tenside aus der Gruppe B1 bis B65 (siehe Tabelle 1)
- A6 in Kombination mit einem der Tenside aus der Gruppe B1 bis B65 (siehe Tabelle 1)
- A7 in Kombination mit einem der Tenside aus der Gruppe B1 bis B65 (siehe Tabelle 1)
- A8 in Kombination mit einem der Tenside aus der Gruppe B1 bis B65 (siehe Tabelle 1)

[0149] Daneben können in den herbiziden Mitteln der vorliegenden Erfindung zur Abrundung der Eigenschaften, im allgemeinen in untergeordneten Mengen, zusätzlich einer, zwei oder mehrere von der Komponente A) verschiedene agrochemische Wirkstoffe (z. B. Herbizide, Insektizide oder Fungizide) enthalten sein.

[0150] Damit ergeben sich zahlreiche Möglichkeiten mehrere Wirkstoffe miteinander zu kombinieren und gemeinsam zur Bekämpfung von Schadpflanzen, vorzugsweise in Pflanzenkulturen einzusetzen, ohne vom Gedanken der Erfindung abzuweichen.

[0151] Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei gemeinsamer Anwendung von Verbindungen der Formel (I) mit einem oder mehreren Tensiden B) eine ausgezeichnete herbizide Wirkung erzielt wird. Dabei ist die Wirkung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel in einer bevorzugten Ausführungsform stärker als die Wirkung der eingesetzten Einzelkomponenten bei alleiniger Anwendung.

[0152] Diese Effekte erlauben unter anderem eine Reduzierung der Aufwandmenge, die Bekämpfung eines breiteren Spektrums von Unkräutern und Ungräsern, die Schließung von Wirkungslücken, auch hinsichtlich resistenter Arten, eine schnellere und sicherere Wirkung, eine komplette Kontrolle der Schadpflanzen mit nur einer oder wenigen Applikationen, und eine Ausweitung des Anwendungszeitraumes.

[0153] Die genannten Eigenschaften sind in der praktischen Unkrautbekämpfung gefordert, um landwirtschaftliche Kulturen von unerwünschten Konkurrenzpflanzen freizuhalten und damit die Erträge qualitativ und quantitativ zu sichern und/oder zu erhöhen. Der technische Standard wird durch die erfindungsgemäßen Kombinationen bezüglich der beschriebenen Eigenschaften deutlich übertroffen. Darüberhinaus gestatten die erfindungsgemäßen Kombinationen in hervorragender Weise die Bekämpfung ansonsten resistenter Schadpflanzen

Beispiele

Formulierungsbeispiel

[0154] Ein Beispiel für eine erfindungsgemäße Kombination von Verbindungen der Formel (I) mit Tensiden ist eine SL-Formulierung, die 5% Bromoxynil-Kalium, 10% Genapol®-X-150 und 84,8% Wasser sowie 0,2% Biozid Mirgal A enthält. Diese wird erhalten, indem die Substanzen nacheinander unter Rühren in Wasser eingetragen werden. Auf analoge Weise können Formulierungen mit anderen Tensiden hergestellt werden, wobei das Verhältnis Wirkstoff-Tensid in weiten Bereichen schwanken kann.

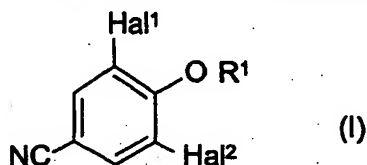
Biologische Beispiele

[0155] Samen bzw. Rhizomstücke von mono- und dikotylen Unkräutern wurden in Plastiktöpfen in sandigem Lehm-boden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. Drei Wochen nach der Aussaat wurden die Versuchspflanzen im Dreiblattstadium behandelt. Die als Spritzpulver bzw. als Emulsionskonzentrate formulierten erfindungsgemäßen Mittel wurden in verschiedenen Dosierungen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600–800 l/ha auf die grünen Pflanzenteile gesprüht. Nach ca. 3 bis 4 Wochen Standzeit der Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen wurde die Wirkung der Präparate optisch im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen bonitiert. Die erfindungsgemäßen Mittel weisen eine gute herbizide Wirksamkeit gegen wirtschaftlich wichtige Schadpflanzen auf. Beispielsweise wird die Wirkung von Bromoxynil-Na (300 g/ha) durch Kombination mit einem Tensid wie Genapol® X 150, Genapol® X 200, Sapogenat® T 130, Sapogenat® T 200, Sapogenat® T 300, Sapogenat® T 400, Sapogenat® T 500 oder Genapol® O 200 bei Aufwandmengen von z. B. 50 g/ha, 100 g/ha, 300 g/ha und 500 g/ha deutlich erhöht im Vergleich z. B. zur Applikation von Bromoxynil-Na mit einem Tensid mit niedrigem Gehalt an Ethylenoxideinheiten wie Genapol® X 060 (6 Ethylenoxideinheiten).

Patentansprüche

1. Herbizides Mittel, enthaltend

A) eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I)



worin

Hal¹ und Hal² gleiche oder voneinander verschiedene Halogenatome sind,

R¹ H, ein Kation oder ein C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltiger Rest bedeutet, und

B) eines oder mehrere Tenside, enthaltend als Strukturelement mindestens 12 Alkylenoxideinheiten.

2. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komponente B) eines oder mehrere Tenside der allgemeinen Formel (II)



worin

EO eine Ethylenoxideinheit bedeutet,

PO eine Propylenoxideinheit bedeutet,

x eine ganze Zahl von 1 bis 50 bedeutet,

y eine ganze Zahl von 0 bis 50 bedeutet,

z eine ganze Zahl von 0 bis 50 bedeutet,

wobei die Summe (x + y + z) ≥ 12 und ≤ 150 ist, und

R^I OH, einen unsubstituierten oder substituierten C₁-C₄₀-Kohlenwasserstoffoxyrest, einen O-Acylrest oder NR^IR^{II} oder [NR^IR^{II}R^{III}][⊖]X[⊖] bedeuten, worin R^I, R^{II} und R^{III} gleich oder verschieden H oder einen unsubstituierten oder substituierten C₁-C₃₀-Kohlenwasserstoffrest bedeuten, der optional über eine Gruppe (EO)_w, worin w eine ganze Zahl von 1 bis 50 ist, gebunden sein kann, und X[⊖] ein Anion ist, und

R^δ H, einen unsubstituierten oder substituierten C₁-C₄₀-Kohlenwasserstoffrest, einen Acylrest oder NR^IR^{II} oder [NR^IR^{II}R^{III}][⊖]X[⊖] bedeuten, worin R^I, R^{II} und R^{III} gleich oder verschieden H oder einen unsubstituierten oder substituierten C₁-C₃₀-Kohlenwasserstoffrest bedeuten, der optional über eine Gruppe (EO)_w, worin w eine ganze Zahl von 1 bis 50 ist, gebunden sein kann, und X[⊖] ein Anion ist.

3. Herbizides Mittel nach Anspruch 1 oder 2, zusätzlich enthaltend eine oder mehrere weitere Komponenten aus der Gruppe enthaltend agrochemische Wirkstoffe anderer Art, im Pflanzenschutz übliche Zusatzstoffe und Formulierungshilfsmittel.

4. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpflanzen, worin das herbizide Mittel, definiert gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, im Voraufbau, Nachaufbau oder im Vor- und Nachaufbau auf die Pflanzen, Pflanzenteile, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4 zur selektiven Bekämpfung von Schadpflanzen in Pflanzenkulturen.

6. Verwendung des nach einem der Ansprüche 1 bis 3 definierten herbiziden Mittels zur Bekämpfung von Schadpflanzen.

DE 100 63 960 A 1

7. Verfahren zur Herstellung eines herbiziden Mittels, definiert gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Verbindung(en) der Formel (I) mit einem oder mehreren Tensiden B) gemischt werden.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, worin die Komponenten A) und B) im Tankmischverfahren mit Wasser und/oder einem Öl gemischt werden

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65